

**Untersuchungen von  
photo- und elektrochemisch schaltbaren  
azobenzolhaltigen selbstorganisierten  
Adsorbatschichten auf Au(111)-Oberflächen**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Christian-Albrechts-Universität  
zu Kiel



vorgelegt von

Ulrich Jung

Kiel

2008

Referent/in: .....

Korreferent/in: .....

Tag der mündlichen Prüfung: .....

Zum Druck genehmigt: Kiel, .....

Der Dekan

## Kurzfassung

In dieser Arbeit wurden selbstorganisierte Adsorbatschichten von verschiedenen Klassen von azobenzolhaltigen Verbindungen (Thiole, die eine Amid- oder Etherfunktionalität aufweisen, sowie Derivate des Triazatriangulens) auf Au(111)-Oberflächen untersucht. Azobenzol ist eine cis-trans-isomere Verbindung, die einen Prototypen für einen bistabilen, selektiven photo- bzw. elektrochemischen molekularen Schalter darstellt. Es ist bekannt, daß die Photoisomerisationsprozesse der Azobenzolfunktionalitäten in selbstorganisierten Adsorbatschichten durch intermolekulare Wechselwirkungen stark beeinflußt und häufig auch vollständig unterdrückt werden können. Desweiteren sind die Zusammenhänge zwischen der Struktur dieser Schichten und ihrer Photoisomerisierbarkeit nicht gut verstanden. Aus diesen Gründen wurde zum einen die Struktur der Adsorbatschichten der oben genannten Substanzen mittels struktursensitiven (Rastertunnelmikroskopie), spektroskopischen (Röntgenreflektivitätsmessungen, Ellipsometrie und Raman-Spektroskopie) sowie elektrochemischen Methoden (zyklische Voltammetrie) charakterisiert, zum anderen wurden Untersuchungen der Photoisomerisierbarkeit dieser Adsorbatschichten mittels photoelektrochemischen Experimenten, Oberflächenplasmonenresonanzmessungen und Raman-Spektroskopie durchgeführt.

Die azobenzolhaltigen Amide und Ether bilden dichtgepackte Monoschichten, die durch intermolekulare van-der-Waals-Wechselwirkungen bzw. bei den azobenzolhaltigen Amiden zusätzlich durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Amidgruppen stabilisiert werden. Im Gegensatz dazu bilden die azobenzolhaltigen Triazatriangulenderivate Multischichten, was auf Wechselwirkungen zwischen den aromatischen Gruppen in den Molekülen zurückgeführt werden kann. Bei den elektrochemischen Untersuchungen werden ausgeprägte Abhängigkeiten der reduktiven Protonierungs- bzw. oxidativen Deprotonierungsreaktionen der Azobenzolgruppen in den Adsorbatschichten von der Stärke der intermolekularen Wechselwirkungen sowie von dem pH-Wert festgestellt. Um Raman-Spektren von Adsorbatschichten auf wohldefinierten, auf atomarer Skala ebenen Substraten zu erhalten, können sogenannte Gap-Mode-SERS-Proben verwendet werden.

Für die reinen und gemischten Monoschichten der azobenzolhaltigen Amide können praktisch keine photoinduzierten Veränderungen der elektrochemischen Reaktivität nachgewiesen werden. Dieses wird vermutlich durch sterische Beeinträchtigungen sowie die elektronische Struktur der Adsorbatmoleküle bewirkt. Im Gegensatz dazu werden für reine Monoschichten des kürzestkettigen untersuchten azobenzolhaltigen Ethers, für die gemischten Monoschichten der azobenzolhaltigen Ether mit relativ kurzkettigen *n*-Alkylthiolen sowie für die Adsorbatschichten der azobenzolhaltigen Triazatriangulenderivate sehr ähnliche photoinduzierte Veränderungen der elektrochemischen Reaktivität gefunden, welche durch die Isomerisation der Azobenzolfunktionalitäten in den Adsorbatschichten hervorgerufen werden. Die photoinduzierten trans-cis- bzw. cis-trans-Isomerisationsreaktionen erfolgen in Prozessen 1. Ordnung. Die Quanteneffizienzen dieser Prozesse liegen im Bereich von  $\leq 10^{-3}$ . Außerdem sind die Monoschichten für mehrere Minuten stabil gegenüber der cis-trans-Isomerisation durch thermische Relaxation.

## Abstract

In this work, self-assembled adsorbate layers of different types of substances, which contain an azobenzene moiety (thiols with an amide or ether functionality, and derivatives of triazatriangulenium) were studied on Au(111) surfaces. Azobenzene exhibits cis-trans isomerism and is a prototype of a bistable, selectively photo- or electrochemically driven molecular switch. It is well-known, that the photoisomerization processes of azobenzene moieties in self-assembled adsorbate layers are strongly influenced by intermolecular interactions. In some cases, these processes are totally quenched. In addition, the interactions between the structure and the photoisomerization behavior of these layers are not yet well-understood. Because of these reasons, the structure of the adsorbate layers was characterized by structure-sensitive (scanning tunneling microscopy), spectroscopic (X-ray reflectivity measurements, ellipsometry, and Raman spectroscopy), and electrochemical methods (cyclic voltammetry). Additionally, experiments to probe the photoisomerization behavior of these layers were carried out by means of photoelectrochemical measurements, surface plasmon resonance spectroscopy, and Raman spectroscopy.

The azobenzene-containing amides and ethers form densely-packed monolayers, which are stabilized by intermolecular van der Waals interactions and in case of the azobenzene-containing amides additionally by hydrogen bonds between the amide groups. In contrast, the azobenzene-containing derivatives of triazatriangulenium form multilayers, what is caused by interactions between the aromatic functional groups. In the electrochemical experiments, a pronounced dependence of the reductive protonation and oxidative deprotonation reactions of the azobenzene moieties in the adsorbate layers is found depending on the strength of intermolecular interactions and on the pH. For the possibility of measuring Raman spectra of adsorbate layers at well-defined, atomically smooth substrates, the so-called Gap-Mode SERS technique is a suitable method.

For the pure and the mixed monolayers of the azobenzene-containing amides virtually no photoinduced changes of the redox behavior can be found. This is presumably due to steric effects and the electronic structure of the adsorbate molecules. In contrast, for the pure monolayers of the azobenzene-containing ether with the shortest molecular chain studied, for the mixed monolayers of the azobenzene-containing ethers and short-chain *n*-alkane thiols, and for the adsorbate layers of the azobenzene-containing derivatives of triazatriangulenium, very similar photo-induced changes of the electrochemical reactivity were found, which are due to isomerization of the azobenzene moieties in the adsorbate layers. The photo-induced trans-cis and cis-trans isomerization reactions follow first order kinetics. The quantum efficiencies of these processes are  $\leq 10^{-3}$ . Additionally, the monolayers are stable against cis-trans isomerization by thermal relaxation for several minutes.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>3</b>
2.1	Funktionen auf molekularer Ebene . . . . .	3
2.2	Azobenzol als photo- und elektrochemischer molekularer Schalter . . . . .	4
2.3	Selbstorganisierte Monoschichten . . . . .	5
2.3.1	Allgemeines . . . . .	5
2.3.2	<i>n</i> -Alkylthiolat-Monoschichten auf Gold . . . . .	8
2.3.3	Gemischte <i>n</i> -Alkylthiolat-Monoschichten . . . . .	10
2.4	Elektrochemische Grundlagen . . . . .	10
2.4.1	Die Phasengrenze zwischen einem Metall und einem Elektrolyten . . . . .	10
2.4.2	Elektrochemische Prozesse . . . . .	14
2.4.3	Elektrochemische Eigenschaften von Adsorbatschichten . . . . .	16
2.4.4	Elektrochemische Eigenschaften von Azobenzol . . . . .	20
2.5	Azobenzolhaltige Adsorbatschichten . . . . .	22
2.6	Die untersuchten azobenzolhaltigen selbstorganisierten Adsorbatschichten . . . . .	25
2.6.1	Azobenzol-Amid-Thiole . . . . .	26
2.6.2	Azobenzol-Ether-Thiole . . . . .	27
2.6.3	Gemischte Monoschichten . . . . .	29
2.6.4	Triazatriangulenderivate . . . . .	30
<b>3</b>	<b>Untersuchungsmethoden</b>	<b>32</b>
3.1	Zyklische Voltammetrie . . . . .	32
3.2	Röntgenreflektivitätsmessungen . . . . .	33
3.3	Ellipsometrie . . . . .	35
3.4	Oberflächenplasmonenresonanzspektroskopie . . . . .	37
3.5	Oberflächenverstärkte Raman-Streuung . . . . .	38
3.5.1	Raman-Streuung . . . . .	38
3.5.2	Resonante Raman-Streuung . . . . .	40
3.5.3	SERS-Effekt . . . . .	40
3.5.4	Mechanismen des SERS-Effekts . . . . .	41
3.5.5	Gap-Mode-SERS . . . . .	44
3.5.6	Bestimmung der Orientierung von Molekülen in Adsorbatschichten mittels SERS . . . . .	45
3.6	Rastertunnelmikroskopie . . . . .	46
<b>4</b>	<b>Experimentelles</b>	<b>49</b>
4.1	Präparation der azobenzolhaltigen Adsorbatschichten . . . . .	49
4.1.1	Reinigung der Arbeitsmittel . . . . .	49
4.1.2	Substrate . . . . .	49
4.1.3	Synthese der azobenzolhaltigen Substanzen . . . . .	52

4.1.4	Präparation der Lösungen der azobenzolhaltigen Substanzen . . .	52
4.1.5	Präparation der Adsorbatschichten . . . . .	52
4.2	UV-Strahlungsquellen . . . . .	53
4.3	Untersuchungsmethoden . . . . .	53
4.3.1	Zyklische Voltammetrie . . . . .	53
4.3.2	Röntgenreflektivitätsmessungen . . . . .	54
4.3.3	Ellipsometrie . . . . .	55
4.3.4	Oberflächenplasmonenresonanzspektroskopie . . . . .	55
4.3.5	UV-Vis-Spektroskopie . . . . .	55
4.3.6	Infrarotspektroskopie . . . . .	55
4.3.7	Raman-Spektroskopie . . . . .	56
4.3.8	Rastertunnelmikroskopie . . . . .	57
<b>5</b>	<b><i>N</i>-(2-Mercaptoethyl)-4-phenylazo-benzamid-Monoschichten</b>	<b>58</b>
5.1	Photoisomerisierbarkeit . . . . .	58
5.2	Untersuchung der lateralen Struktur der Monoschichten . . . . .	59
5.3	Bestimmung der Schichtdicke . . . . .	62
5.3.1	Röntgenreflektivitätsmessungen . . . . .	62
5.3.2	Ellipsometrie . . . . .	65
5.4	(Photo)elektrochemische Untersuchungen . . . . .	65
5.4.1	Reine Monoschichten . . . . .	65
5.4.2	Gemischte Monoschichten . . . . .	76
5.5	Schwingungsspektroskopische Untersuchungen . . . . .	82
5.5.1	Infrarotspektroskopie . . . . .	82
5.5.2	Raman-Spektroskopie . . . . .	84
<b>6</b>	<b>Monoschichten der übrigen azobenzolhaltigen Amide</b>	<b>98</b>
6.1	Bestimmung der Schichtdicke . . . . .	98
6.1.1	Röntgenreflektivitätsmessungen . . . . .	98
6.1.2	Ellipsometrie . . . . .	101
6.2	(Photo)elektrochemische Untersuchungen . . . . .	102
6.2.1	4-(4-Iodphenylazo)- <i>N</i> -(2-mercaptoethyl)-benzamid . . . . .	102
6.2.1.1	Reine Monoschichten . . . . .	102
6.2.1.2	Gemischte Monoschichten . . . . .	105
6.2.2	4-(4-Hexylphenylazo)- <i>N</i> -(2-mercaptoethyl)-benzamid . . . . .	108
6.2.2.1	Reine Monoschichten . . . . .	108
6.2.2.2	Gemischte Monoschichten . . . . .	110
6.2.3	Oberflächensynthese . . . . .	110
6.3	Schwingungsspektroskopische Untersuchungen . . . . .	117
6.3.1	Infrarotspektroskopie . . . . .	117
6.3.2	Raman-Spektroskopie . . . . .	119

<b>7</b>	<b>3-(4-(4-Hexylphenylazo)phenoxy)propan-1-Thiol-Monoschichten</b>	<b>122</b>
7.1	Photoisomerisierbarkeit . . . . .	122
7.2	Bestimmung der Schichtdicke mittels Ellipsometrie . . . . .	123
7.2.1	Reine Monoschichten . . . . .	123
7.2.2	Gemischte Monoschichten . . . . .	123
7.3	(Photo)elektrochemische Untersuchungen . . . . .	124
7.3.1	Reine Monoschichten . . . . .	124
7.3.2	Gemischte Monoschichten . . . . .	126
7.4	Oberflächenplasmonenresonanzspektroskopie . . . . .	138
7.5	Raman-spektroskopische Untersuchungen . . . . .	140
7.5.1	Reine Monoschichten . . . . .	140
7.5.2	Gemischte Monoschichten . . . . .	152
<b>8</b>	<b>Monoschichten der übrigen azobenzolhaltigen Ether</b>	<b>157</b>
8.1	(Photo)elektrochemische Untersuchungen . . . . .	157
8.1.1	3-(4-(4-Phenylazo)phenoxy)propan-1-Thiol . . . . .	157
8.1.1.1	Reine Monoschichten . . . . .	157
8.1.1.2	Gemischte Monoschichten . . . . .	162
8.1.2	6-(4-(4-Phenylazo)phenoxy)hexan-1-Thiol . . . . .	163
8.1.2.1	Reine Monoschichten . . . . .	163
8.1.2.2	Gemischte Monoschichten . . . . .	164
8.1.3	6-(4-(4-Hexylphenylazo)phenoxy)hexan-1-Thiol . . . . .	165
8.1.3.1	Reine Monoschichten . . . . .	165
8.1.3.2	Gemischte Monoschichten . . . . .	166
8.2	Schwingungsspektroskopische Untersuchungen . . . . .	167
8.2.1	Infrarotspektroskopie . . . . .	167
8.2.2	Raman-Spektroskopie . . . . .	170
<b>9</b>	<b>Triazatriangulenschichten</b>	<b>177</b>
9.1	Photoisomerisierbarkeit . . . . .	177
9.2	Bestimmung der Schichtdicke . . . . .	178
9.3	(Photo)elektrochemische Untersuchungen . . . . .	179
9.3.1	4,8,12-tri- <i>n</i> -Propyl-4,8,12-Triazatriangulen . . . . .	179
9.3.2	1-Phenylethynyl-4,8,12-tri- <i>n</i> -propyl-4,8,12-Triazatriangulen . . . . .	181
9.3.3	1-((4-(Phenyldiazenyl)phenyl)ethynyl)-4,8,12-tri- <i>n</i> -propyl- 4,8,12-Triazatriangulen . . . . .	181
9.3.4	1-((4-((4-Iodphenyl)diazenyl)phenyl)ethynyl)-4,8,12-tri- <i>n</i> -propyl- 4,8,12-Triazatriangulen . . . . .	191
9.4	Schwingungsspektroskopische Untersuchungen . . . . .	192
9.4.1	Infrarotspektroskopie . . . . .	192
9.4.2	Raman-Spektroskopie . . . . .	194

---

<b>10 Vergleichende Diskussion</b>	<b>200</b>
10.1 Struktur der Adsorbatschichten . . . . .	200
10.1.1 Azobenzolhaltige Amide und Ether . . . . .	200
10.1.2 Azobenzolhaltige Triazatriangulenderivate . . . . .	203
10.2 Raman-spektroskopische Untersuchungen . . . . .	204
10.3 Elektrochemische Untersuchungen . . . . .	209
10.3.1 Reine Adsorbatschichten . . . . .	209
10.3.1.1 Mechanismen der elektrochemischen Reaktivität von Azo- benzol . . . . .	211
10.3.1.2 Sterische Effekte . . . . .	212
10.3.1.3 Elektronisches Tunneln . . . . .	215
10.3.1.4 Heterogenitäten der Adsorbatschichten . . . . .	215
10.3.2 Gemischte Monoschichten . . . . .	216
10.4 Isomerisierbarkeit der Adsorbatschichten . . . . .	218
<b>11 Zusammenfassung</b>	<b>226</b>
<b>12 Anhang</b>	<b>228</b>
12.1 Chemikalien . . . . .	228
12.2 Schwingungsspektroskopie . . . . .	231
12.3 Infrarotspektren . . . . .	234
12.4 Raman-Spektren . . . . .	240
<b>13 Literatur</b>	<b>261</b>



# 1 Einleitung

Die Präparation und Charakterisierung von molekularen Adsorbatschichten auf metallischen Substraten stellt ein wichtiges Gebiet der Grenzflächenphysik dar. Eine Methode zur Herstellung von derartigen Adsorbatschichten ist die Ausbildung von molekularen Monoschichten in Selbstorganisationsprozessen [1–4]. Diese Schichten bilden wohlgeordnete Strukturen, in denen die Adsorbatmoleküle typischerweise durch kovalente Bindungen an das Substrat gebunden sind. Durch Hinzufügen von bestimmten chemischen Funktionalitäten an die Adsorbatmoleküle ist es möglich, die chemischen Eigenschaften der Monoschichten zu kontrollieren. Selbstorganisierte Monoschichten von photo- bzw. redoxschaltbaren Substanzen sind für eine Vielzahl von Anwendungen geeignet und haben daher große Beachtung gefunden [1–4].

Eine der am häufigsten untersuchten Klassen von schaltbaren Molekülen sind Derivate des Azobenzols. Diese können in selektiven, photo- bzw. elektrochemisch induzierten Prozessen cis-trans-Isomerisation eingehen [5, 6]. Allerdings werden die Isomerisationsreaktionen der Azobenzolfunktionalitäten in selbstorganisierten Monoschichten durch sterische Effekte stark beeinflusst und häufig vollständig unterdrückt [7, 8]. Der Nachweis der Photoschaltbarkeit derartiger Monoschichten erfolgte meistens mittels indirekter Methoden wie z. B. UV-Vis-Spektroskopie [9–14], Ellipsometrie [15, 16], Oberflächenplasmonenresonanzmessungen [7, 8, 17] oder Messungen des Oberflächenpotentials [18] bzw. des dynamischen Kontaktwinkels [16, 19]. Außerdem wurden die Monoschichten typischerweise auf strukturell relativ schlecht charakterisierten bzw. rauen Substraten wie z. B. Kolloiden präpariert. Nur in wenigen Untersuchungen konnte die Photoschaltbarkeit von azobenzolhaltigen selbstorganisierten Monoschichten auf wohldefinierten, auf atomarer Skala ebenen Substraten tatsächlich gezeigt werden [18, 20–22].

Aus diesen Gründen sind weitere, systematische Untersuchungen von hochgeordneten azobenzolhaltigen Adsorbatschichten auf wohldefinierten Substraten notwendig, um die Zusammenhänge zwischen der Struktur der Schichten und der Photoschaltbarkeit besser zu verstehen und somit die Präparation von schaltbaren Adsorbatschichten optimieren zu können. In dieser Arbeit erfolgte die Präparation und strukturelle Charakterisierung von Adsorbatschichten von verschiedenen Klassen derartiger Verbindungen und von gemischten Monoschichten dieser Substanzen mit *n*-Alkylthiolen auf (111)-orientierten Au-Oberflächen (insbesondere Au(111)-Einkristallen) sowie die Untersuchung dieser Schichten bezüglich Photoisomerisierbarkeit. Bei den azobenzolhaltigen Substanzen handelte es sich um Thiole mit einer Amid- oder Etherfunktionalität bzw. um Derivate des Triazatriangulens [23]. Für die Charakterisierung der Struktur der Adsorbatschichten wurden struktursensitive (Rastertunnelmikroskopie), spektroskopische (Röntgenreflektivitätsmessungen, Ellipsometrie sowie Raman-Spektroskopie) und elektrochemische Verfahren (zyklische Voltammetrie) kombiniert. Die Untersuchungen der Photoschaltbarkeit der Adsorbatschichten wurden mittels photoelektrochemischen Experimenten, Oberflächenplasmonenresonanzmessungen und Raman-Spektroskopie durchgeführt.

Die vorliegende Arbeit ist folgendermaßen gegliedert: Zunächst werden in einem einführenden Abschnitt (Kap. 2) molekulare Maschinen, Azobenzol als bistabiler molekularer Schalter, die Eigenschaften von selbstorganisierten Monoschichten, elektrochemische Grundlagen (die elektrochemische Phasengrenze, Prozesse, die an ihr stattfinden können, die elektrochemischen Eigenschaften von Adsorbatschichten, die elektrochemische Reaktivität von Azobenzol) sowie vorherige Untersuchungen von azobenzolhaltigen Adsorbatschichten diskutiert und die in dieser Arbeit untersuchten azobenzolhaltigen Substanzen vorgestellt. Danach werden die verwendeten Meßmethoden (Kap. 3) sowie experimentelle Details (Kap. 4) beschrieben. In den folgenden Abschnitten (Kap. 5-9) werden die Resultate bzgl. der Adsorbatschichten der azobenzolhaltigen Amide, Ether und Triazatriangulenderivate dargestellt. Schließlich erfolgt eine vergleichende Diskussion (Kap. 10) und eine Zusammenfassung der Ergebnisse (Kap. 11).

## 2 Grundlagen

### 2.1 Funktionen auf molekularer Ebene

Die Miniaturisierung von funktionalen Bauelementen z. B. in der Halbleitertechnik ist in einen Bereich fortgeschritten, in dem die kleinsten Strukturgrößen nur noch einige zehn Nanometer betragen. Deswegen erwachsen bei diesem sogenannten Top-Down-Ansatz verschiedene praktische, aber auch fundamentale Probleme [24–26]. Eine andere Methode der Miniaturisierung stellt der Bottom-Up-Ansatz dar, bei dem komplexe funktionale Strukturen, welche häufig auch als molekulare Maschinen bezeichnet werden, aus molekularen Komponenten hergestellt werden [24, 25]. Die Entwicklung von molekularen Maschinen stellt ein wichtiges Arbeitsgebiet der supramolekularen Chemie dar. Sie befindet sich allerdings noch sehr am Anfang der Entwicklung.

Makroskopische Maschinen wandeln Energie in definierte Bewegungen, d. h. in mechanische Arbeit, um. Analog funktionieren molekulare Maschinen durch Umordnung ihrer elektronischen bzw. atomaren Struktur. Sie werden durch die Art der zugeführten Energie, die verrichtete Bewegung (z. B. lineare Bewegung [27], Oszillation oder Rotation [27–30]), die Zeit, in der die Bewegung erfolgt, sowie die Reversibilität des Prozesses charakterisiert [24, 25, 31]. Die benötigte Energie kann durch chemische bzw. elektrochemische Reaktionen, elektromagnetische Strahlung, elektrische und magnetische Felder, Druckänderungen oder thermische Prozesse zugeführt werden [24, 25].

Bekannte in der Natur vorkommende, auf molekularer Skala funktionelle Systeme sind die ATP-Synthase [31, 32], bakterielle Flagellen, Zilien, sowie Myosine und Kinesine. Die ATP-Synthase stellt einen molekularen Rotor dar, der Adenosintriphosphat (ATP) produziert und durch einen pH-Gradienten angetrieben wird. Flagellen sind geißelförmige Fortbewegungsorganellen, die ähnlich der ATP-Synthase aufgebaut sind und entsprechend funktionieren. Die Fortbewegung der Flagellen erfolgt, indem die Rotationsbewegung der Basis der Flagelle, des sogenannten Hakens, in eine geißelförmige Bewegung des Filaments überführt wird. Auch Zilien (Zytoplasmafortsätze eukaryotischer Zellen, z. B. von Epithelzellen) können wie bakterielle Flagellen geißelförmige Bewegungen durchführen. Allerdings ist der Bewegungsmechanismus völlig unterschiedlich. Zilien bestehen aus Faserbündeln, den Axonen, welche wiederum aus sog. Mikrotubuli gebildet werden. Die Bewegung erfolgt, indem die Mikrotubuli im Inneren der Zilien durch die bei der ATP-Hydrolyse freigesetzte Energie verschoben werden. Dadurch wird ein gerichteter Stofftransport von Substanzen, die sich an der Oberfläche der Zelle befinden, bewirkt. Myosine und Kinesine sind Linearmotoren, die sich entlang von Polymersubstraten (Aktin-Filamente beim Myosin bzw. Mikrotubuli beim Kinesin) bewegen und dabei die bei der ATP-Hydrolyse freigesetzte Energie in mechanische Arbeit umwandeln [25]. Wichtige Prototypen künstlicher molekularer Maschinen basieren auf Rotaxanen [24, 25, 32–38], Pseudorotaxanen [24, 37], Catenanen [24, 25, 34, 35, 37–39] und Zyklodextrinen [40] und stellen sog. molekulare Shuttles [25, 37, 39, 41], Aufzüge [25] oder Motoren [25] dar. Durch Licht angetriebene molekulare Maschinen und insbesondere bistabile photoschalt-

bare Systeme sind aus mehreren Gründen von besonderem Interesse. Sie können zum einen als mechanische Schalter dienen und zum anderen zur Speicherung von Daten [26] sowie für molekulare elektronische Logikbauelemente [42] verwendet werden. Bei derartigen Systemen ist eine Energiezufuhr nicht mit einem Materialtransport verbunden, so daß die Anregung im allgemeinen sehr schnell erfolgen kann und die Schaltprozesse gewöhnlich hochreversibel sind [26]. Photoschaltprozesse können z. B. durch Photochromie, Chiralität [27, 43], Fluoreszenz, Phosphoreszenz, Strukturänderungen (z. B. (cis-trans-)Isomerisationsreaktionen, Photozyklisierungsreaktionen oder Keto-Enol-Tautomerie [43]) oder photoinduzierten Elektronen- bzw. Energietransfer erfolgen [26]. Die angeregten Systeme können fluoreszieren, phosphoreszieren, Elektronen- oder Energietransfer eingehen oder chemische Bindungen ausbilden bzw. auftrennen. Die wichtigsten Beispiele für reversibel photoschaltbare Substanzen sind Stilbene, Azobenzole, Quinone [44], Viologene, Fulgide [43], Spiropyrane [43,44], Salicylideneimine und Azulene [43].

Das Aufbringen von molekularen Funktionalitäten auf Festkörperoberflächen ist von fundamentaler Bedeutung, da es dadurch möglich ist, Systeme zu präparieren, die von der makroskopischen Ebene aus kontrollierbar sind [29]. Beispielsweise müssen molekulare elektronische Bauelemente in konventionelle Elektronik integriert werden, um sie ansteuern zu können. Daneben sind funktionelle Oberflächen vorstellbar, bei denen es möglich ist, bestimmte makroskopische Eigenschaften (z. B. die Benetzung) durch molekulare Funktionalitäten gezielt zu verändern, oder die, analog zu den Flagellen und Zilien, einen gerichteten Transport von Substanzen ermöglichen.

## 2.2 Azobenzol als photo- und elektrochemischer molekularer Schalter

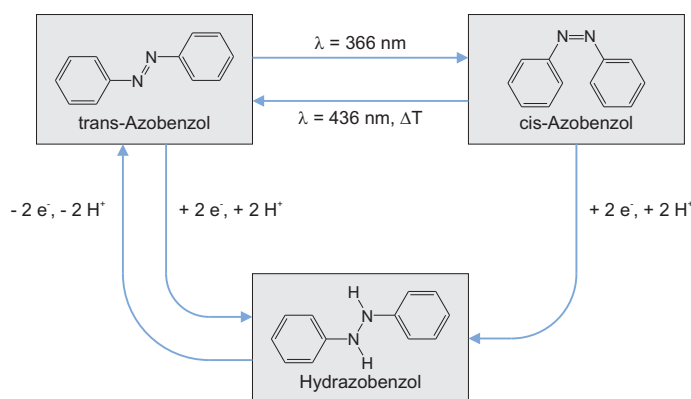


Abb. 1: Azobenzol: Eine selektiv photo- und elektrochemisch schaltbare Verbindung.

Azobenzol stellt eine cis-trans-isomere Substanz dar [5]. Das trans-Isomer weist eine planare Struktur sowie ein Dipolmoment von 0 D [45] auf, wohingegen das cis-Isomer nichtplanar ist und ein Dipolmoment von  $\approx 3.2$  D besitzt [46]. Da das trans-Isomer

thermodynamisch um 56 kJ/mol stabiler ist als das cis-Isomer [47], liegt Azobenzol bei Normalbedingungen fast ausschließlich in der trans-Konfiguration vor. Das Schalten zwischen den beiden Isomeren kann in photo- oder elektrochemisch induzierten Prozessen erfolgen (s. Abb. 1). Das trans-Isomer wird durch Bestrahlung mit UV-Licht von 366 nm in das cis-Isomer umgewandelt, der Umkehrprozeß wird durch Bestrahlung mit blauem Licht von 436 nm oder durch thermische Relaxation bewirkt. Die genauen Mechanismen der Photoisomerisationsreaktionen werden kontrovers diskutiert [48–53]. Die Prozesse können entweder analog zu den Stilbenen durch Rotation um die N=N-Bindung oder durch Inversion an einem N-Atom erfolgen. Bisherige Experimente deuten eher auf einen Inversionsprozeß hin [48], allerdings muß dieser Mechanismus nicht notwendigerweise für alle Derivate des Azobenzols vorliegen. Die Photoisomerisationsprozesse von Azobenzol verlaufen sehr schnell, d. h. innerhalb einiger Pikosekunden, die Quantenausbeuten sind relativ hoch und es können große Populationsdifferenzen zwischen den beiden Isomeren erreicht werden, Strahlenschäden (z. B. Photobleaching) treten nur in geringem Maße auf [54]. Außerdem können die beiden Isomere in einem Zwei-Elektronen-zwei-Protonen-Transferprozeß zu Hydrazobenzol reduziert werden, welches wiederum in einem Zwei-Elektronen-zwei-Protonen-Prozeß zum trans-Isomer oxidiert werden kann [6]. Bei der Oxidation entsteht als ausschließliches Produkt trans-Azobenzol, da im Hydrazobenzol nur eine kovalente Einfachbindung zwischen den beiden N-Atomen vorliegt und somit eine freie Rotation der Benzolgruppen um diese Bindung möglich ist. Die elektrochemischen Eigenschaften von Azobenzol werden im Abs. 2.4.4 ausführlicher diskutiert. Azobenzol stellt aus den angeführten Gründen ein ideales Modellsystem für einen bistabilen, selektiven molekularen Schalter dar.

## 2.3 Selbstorganisierte Monoschichten

### 2.3.1 Allgemeines

Für die Herstellung von molekularen Adsorbatschichten auf Festkörperoberflächen können verschiedene Methoden verwendet werden. Die beiden am häufigsten genutzten sind die Langmuir-Blodgett-Technik sowie die Adsorption und anschließende Selbstorganisation molekularer Spezies (engl. Self-Assembly, daher Self-Assembled Monolayers, SAMs) [55, 56]. Bei der Langmuir-Blodgett-Technik werden amphiphile Verbindungen, die innerhalb der Phasengrenze zwischen der Luft und einer Lösung orientiert vorliegen, auf ein Substrat aufgebracht, indem dieses durch die Phasengrenze geführt wird [3]. Neben diesen beiden Methoden, bei denen die Präparation in einer Lösung stattfindet, kann die Bildung von molekularen Adsorbatschichten auch aus der Gasphase, z. B. durch organische Molekularstrahldeposition (engl. Organic Molecular Beam Deposition, OMBD) oder organische Molekularstrahlepitaxie (engl. Organic Molecular Beam Epitaxy, OMBE) erfolgen.

Im Vergleich zu den übrigen Methoden weist die Präparation von Adsorbatschichten mittels Selbstorganisation verschiedene Vorteile auf. Im Gegensatz zur Langmuir-Blodgett-

Technik, bei der die Bildung der Adsorbatschichten durch einen äußeren Zwang bewirkt wird, und die Schichten deshalb unter Umständen nur eine geringe thermische Stabilität aufweisen [57], sind Selbstorganisationsprozesse exergonischer Natur und enden in einem thermodynamischen Gleichgewichtszustand der gesamten Adsorbatschicht, in dem die Moleküle in vielen Fällen hochgeordnet vorliegen [1–4]. Daher werden SAMs häufig auch als zweidimensionale quasikristalline Strukturen bezeichnet. Bei der Langmuir-Blodgett-Technik können nur amphiphile Substanzen genutzt werden, was eine chemische Funktionalisierung eventuell einschränkt, wohingegen für die Präparation von selbstorganisierten Monoschichten eine Vielzahl von Verbindungen mit unterschiedlichen chemischen Funktionalitäten verwendet werden können. Im Gegensatz zur OMBD bzw. OMBE ist nur ein geringer experimenteller bzw. apparativer Aufwand nötig, da die Präparation von SAMs unter Normalbedingungen erfolgen kann. Außerdem zersetzen sich viele Substanzen thermisch, anstelle zu verdampfen. Desweiteren weisen Adsorbatschichten, die mittels OMBD oder OMBE hergestellt wurden, häufig eine deutlich geringere Stabilität als selbstorganisierte Monoschichten auf.

Die Bildung von selbstorganisierten Monoschichten besteht aus zwei Teilschritten, nämlich der Adsorption der Moleküle und der Ausbildung von chemischen Bindungen zum Substrat sowie dem Prozeß der Selbstorganisation der adsorbierten Moleküle auf der Oberfläche. Die Geschwindigkeit des Adsorptionsprozesses hängt hauptsächlich von der Konzentration der Moleküle in der Lösung sowie von der Geschwindigkeit des Transports der Moleküle aus der Lösung in den Bereich der Substratoberfläche ab. Sättigungskonzentrationen der Adsorbatmoleküle auf der Oberfläche werden typischerweise innerhalb weniger Millisekunden bis Minuten erreicht. Die Reorientierung der Moleküle auf der Substratoberfläche im Verlauf des Selbstorganisationsprozesses wird durch Wechselwirkungen zwischen dem Substrat und dem Adsorbat sowie durch intermolekulare Wechselwirkungen wie z. B. Dipol-Dipol-, van-der-Waals-Wechselwirkungen oder die Ausbildung von chemischen Bindungen zwischen bestimmten funktionellen Gruppen bewirkt. Auch die Mobilität der Adsorbatmoleküle auf der Oberfläche spielt dabei eine wichtige Rolle [58]. Die Selbstorganisation verläuft im allgemeinen wesentlich langsamer als die Adsorption und kann oft mehrere Stunden dauern. Für langkettige Adsorbatmoleküle erfolgt sie für gewöhnlich schneller als für kurzkettige Moleküle, da die van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Adsorbatmolekülen mit steigender Kettenlänge zunehmen [1].

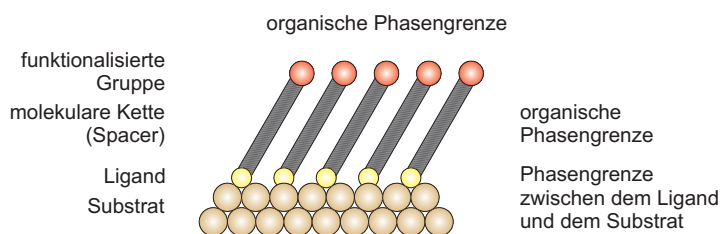


Abb. 2: Struktur von selbstorganisierten Monoschichten.

Die grundlegende Struktur von selbstorganisierten Monoschichten ist in Abb. 2 dargestellt. Die Adsorbatmoleküle bestehen aus einer Gruppe, durch welche die Bindung zur Substratoberfläche erfolgt, einer molekularen Kette sowie einer funktionalisierten Gruppe an deren Ende. Durch die gezielte Synthese von Molekülen mit bestimmten chemischen Funktionalitäten ist es möglich, die Zusammenhänge zwischen der mikroskopischen Struktur und den makroskopischen Eigenschaften von Adsorbatschichten, d. h. die Wechselwirkungen zwischen der Substratoberfläche und den Adsorbatmolekülen sowie zwischen dem Adsorbat und einem anderem Medium wie z. B. einem Elektrolyten, zu untersuchen [1, 3, 57]. Für die Präparation von chemisch funktionalisierten Adsorbatschichten können neben geeigneten Adsorbatmolekülen auch sogenannte Oberflächensynthesen verwendet werden. Ein Beispiel dafür sind Reaktionen, bei denen selbstorganisierte Monoschichten von Molekülen mit Carbonsäure- oder Amin-Funktionalitäten auf einem Substrat gebildet werden, an die dann unter Bildung von Amidbindungen geeignete Moleküle gebunden werden können. Außerdem kann die sogenannte Click-Synthese [59, 60] verwendet werden, bei der zunächst Adsorbatschichten von Molekülen ausgebildet werden, die eine Triazol-Gruppe enthalten, und anschließend die gewünschten funktionellen Gruppen durch eine Zykladditionsreaktion nach Huisgen an diese Gruppen gebunden werden. Diese Additionsreaktion hat den Vorteil, daß sie extrem spezifisch ist und hohe Ausbeuten besitzt. Ein Problem bei der Herstellung von funktionalisierten Adsorbatschichten ist, daß sich der Ordnungszustand und damit die Stabilität der SAMs beispielsweise durch sterisch anspruchsvolle Gruppen oder stark polare Gruppen deutlich verringern kann.

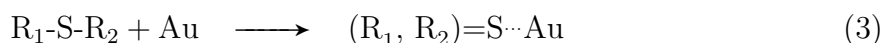
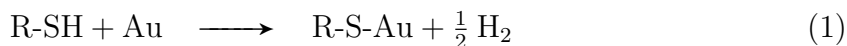
Selbstorganisierte Monoschichten stellen, obwohl sie thermodynamisch stabil sind und die Adsorbatmoleküle in ihnen relativ hochgeordnet und dichtgepackt vorliegen, Strukturen mit einer Vielzahl von intrinsischen und extrinsischen Defekten (z. B. Löcher, Domänengrenzen oder Ordnungsübergänge) dar. Außerdem können Veränderungen der Adsorbatstruktur durch Diffusion der Moleküle oder konformelle Isomerie resultieren. Wichtige experimentelle Parameter, welche die strukturellen Eigenschaften von Monoschichten beeinflussen können, sind die Reinheit der Adsorbatmoleküle, des Lösungsmittels sowie des Substrats, die Art des Lösungsmittels, die Konzentration der Adsorbatmoleküle in der Lösung, die Einlegedauer, die Existenz von Sauerstoff in der Lösung, die Temperatur sowie die Struktur des Substrats. Trotz dieser vielen Freiheitsgrade weisen SAMs, die unter verschiedenen Bedingungen präpariert wurden, in vielen Fällen ähnliche makroskopische Eigenschaften auf [4].

Durch die Untersuchung von SAMs kann ein grundlegendes Verständnis von Selbstorganisationsprozessen, für die Abhängigkeiten zwischen der Struktur und den physikalischen bzw. chemischen Eigenschaften der Adsorbatschichten, aber auch für Grenzflächenphänomene wie z. B. Benetzung, Adhäsion, Korrosion und Katalyse erhalten werden. Selbstorganisierte Monoschichten von insbesondere chemisch funktionalisierten Adsorbatmolekülen besitzen eine Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten (z. B. in Brennstoffzellen, Batterien oder elektrochemischen Systemen, als Korrosionsschutz, in che-

mischen Sensoren, molekularen Schaltern, molekularer Elektronik, nichtlinearer Optik, biokompatiblen Materialien oder als Substrate für photostrukturierte Oberflächen [1]). Wichtige Prototypen von selbstorganisierten Monoschichten sind Alkylchlorosilane, Alkylalkoxysilane und Alkylaminosilane auf  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Glas, Glimmer,  $\text{ZnSe}$ ,  $\text{GeO}_2$  oder Au [1]. Adsorbatschichten von Fettsäuren auf metallischen Substraten stellen ein Bindeglied zu den Langmuir-Blodgett-Filmen dar. Außerdem bilden viele organische Schwefelverbindungen, wie z. B. Alkylthiole, Dialkyldisulfide, Dialkylsulfide, Thiophenole, Mercaptopyridine, Mercaptoaniline, Thiophene, Cysteine, Xanthane, Thiocarbamate, Thiocarbamate, Thioharnstoffe sowie Mercaptoimidazole Monoschichten auf verschiedenen Substraten wie Au, Ag, Cu, Pd, Pt, Hg, Fe,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , GaAs, InP aus [1, 4]. Die am intensivsten untersuchten Arten von selbstorganisierten Monoschichten sind die der *n*-Alkylthiole bzw. der  $\omega$ -substituierten Alkylthiole auf Au(111)-Oberflächen.

### 2.3.2 *n*-Alkylthiolat-Monoschichten auf Gold

Bei der Untersuchung von *n*-Alkylthiolat-Monoschichten müssen neben *n*-Alkylthiolen ( $\text{R-SH}$ ) auch Di-*n*-Alkyldisulfide ( $\text{R}_1\text{-S-S-R}_2$ ) [61] sowie Di-*n*-Alkylsulfide ( $\text{R}_1\text{-S-R}_2$ ) berücksichtigt werden, da beide Arten von Verbindungen als Oxidationsprodukte gewöhnliche Verunreinigungen von Alkylthiolen darstellen und nur mit vergleichsweise großem Aufwand von diesen getrennt werden können [4]. Alkylthiole und Dialkyldisulfide bilden auf Goldoberflächen ununterscheidbare Adsorbatschichten [62]. Die Bindung an das Substrat erfolgt dabei durch Chemisorption entsprechend den in den Gleichungen (1) und (2) dargestellten Reaktionen. Auch Dialkylsulfide bilden ähnliche Adsorbatschichten, allerdings ist die Wechselwirkung mit dem Substrat deutlich schwächer ausgeprägt. Es gibt Hinweise darauf, daß in diesem Fall nur eine dative Bindung vorliegt [4] (Gl. (3)).



Die typische Bindungsenergie von Thiolatbindungen beträgt ca. 120 kJ/mol und nimmt mit steigender Kettenlänge um ungefähr 4 kJ/mol pro  $\text{CH}_2$ -Einheit zu [4]. Untersuchungen der Adsorptionskinetik von *n*-Alkylthiolen ergeben, daß der eigentliche Adsorptionsprozeß bei Konzentrationen von 1 mM innerhalb von weniger als einer Minute erfolgt, wohingegen bei 1  $\mu\text{M}$  Lösungen Einlegedauern von über 100 Minuten notwendig sind [63]. Der Selbstorganisationsprozeß dauert häufig mehrere Stunden. In vielen Experimenten wurden daher Adsorptionszeiten von etwa 20 Stunden gewählt, um möglichst wohlgeordnete Adsorbatschichten zu erhalten.

Gold kristallisiert kubisch-flächenzentriert und besitzt eine Gitterkonstante von 4.079 Å. Die weitaus meisten Untersuchungen von selbstorganisierten Monoschichten von Alkylthiolaten auf Gold erfolgten auf der thermodynamisch stabilsten (111)-Oberfläche.



Dabei wurden meistens gesputterte und anschließend getemperte Au-Filme auf Glimmer oder Glas, aber auch nach der Clavilier-Methode hergestellte Bead-Kristalle oder kommerziell erhältliche Einkristalle verwendet [63].

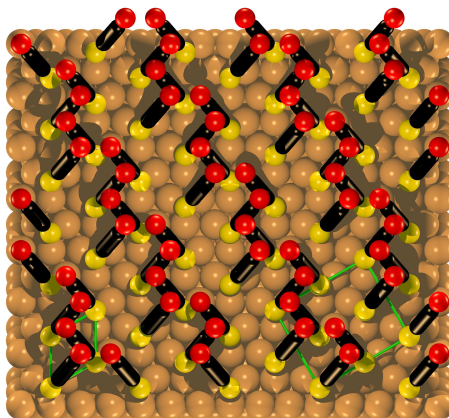


Abb. 3: Einheitszelle der  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur (links) und  $c(4 \times 2)$ -Überstruktur (rechts) von  $\omega$ -funktionalisierten Alkylthiolmolekülen auf einer Au(111)-Oberfläche.

Auf der Au(111)-Oberfläche bilden die Schwefelatome der adsorbierten Alkylthiolmoleküle eine  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur aus. Die Oberflächenkonzentration der Moleküle in dieser Adsorbatstruktur beträgt  $7.68 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$  (bzw.  $21.6 \text{ \AA}^2$  pro Molekül). Die Alkylketten ordnen sich dabei aufgrund von van-der-Waals-Wechselwirkungen zu einer  $c(4 \times 2)$ -Überstruktur bezüglich des Gitters der S-Adatome an, deren Elementarzelle vier Moleküle umfaßt (Abb. 3). Die Alkylketten sind typischerweise um einen Winkel von  $31.6^\circ$  bezüglich der Oberflächennormalen verkippt. Über die genauen Positionen der Au(111)-Oberfläche, an denen die Bindungen zu den Adsorbatmolekülen erfolgen, herrscht Unklarheit [3, 4]. (111)-Oberflächen besitzen drei bevorzugte Bindungsstellen, die als Top-, Bridge- bzw. Hollow-Positionen bezeichnet werden. Bisher wurde die Bindung von Alkylthiolen auf Au(111)-Oberflächen sowohl an Hollow- als auch an Bridge-Positionen vorgeschlagen. Außerdem wurden in einigen neueren Untersuchungen auch mobile R-S-Au-Komplexe auf dem Au-Substrat beobachtet [64]. Da die Energiedifferenzen zwischen den unterschiedlichen Bindungsstellen nur relativ gering sind, müssen vermutlich alle möglichen Positionen in Betracht gezogen werden.

In Alkylthiolat-Monoschichten auf Au(111)-Oberflächen treten sogenannte Etch-Pit-Defekte auf. Diese stellen monoatomar tiefe Löcher in der Oberfläche des Substrats dar, welche im Verlauf der Adsorption durch Relaxation der Oberflächenrekonstruktion und anschließende Nukleation entstehen [4]. Diese Defektstellen sind ebenfalls mit Adsorbatmolekülen beschichtet.

### 2.3.3 Gemischte *n*-Alkylthiolat-Monoschichten

Gemischte Monoschichten können entweder durch die gleichzeitige Adsorption unterschiedlicher Substanzen (Koadsorption) oder durch den partiellen Austausch einer Verbindung in einer Adsorbatschicht bei der Adsorption einer anderen Substanz hergestellt werden. Außerdem kann die Präparation von gemischten Alkylthiolat-Monoschichten durch Adsorption von asymmetrischen Dialkyldisulfiden erfolgen [4]. Bei Koadsorptionsreaktionen müssen die relativen Konzentrationen der Moleküle in den Adsorbatschichten nicht notwendigerweise identisch mit den relativen Konzentrationen der Moleküle in der Lösung sein, allerdings werden sie meistens dadurch beeinflusst. Die Verteilung der molekularen Komponenten in gemischten Adsorbatschichten kann von vollständig durchmischt bis vollständig phasensepariert variieren. Bei der Adsorption von relativ ähnlichen Molekülen wird häufig eine Durchmischung beobachtet, wohingegen bei unterschiedlichen Molekülen meistens Phasenseparation und Domänenbildung auftritt. In gemischten Monoschichten weist die längerkettige Komponente eine größere Unordnung auf, da sie nicht in einem ähnlichen Maße wie die kürzerkettige Komponente durch intermolekulare Wechselwirkungen stabilisiert wird [3]. Die unter Verwendung von asymmetrischen Disulfiden präparierten *n*-Alkylthiolat-SAMs besitzen relative Konzentrationen von annähernd 1 : 1 [3]. Gemischte Monoschichten weisen in vielen Fällen deutlich größere strukturelle Instabilitäten als einkomponentige Monoschichten auf [1]. Dieser Effekt wird zum Teil durch eine verzögerte Domänenbildung verursacht.

## 2.4 Elektrochemische Grundlagen

In diesem Abschnitt werden zunächst die elektrochemischen Grundlagen bezüglich der untersuchten Adsorbatschichten dargestellt und anschließend die elektrochemischen Eigenschaften von Azobenzol diskutiert. Für eine weiterführende Darstellung der allgemeinen Grundlagen wird auf die Lehrbücher der Elektrochemie verwiesen [65–67].

### 2.4.1 Die Phasengrenze zwischen einem Metall und einem Elektrolyten

Elektrochemische Phasengrenzen können sich zwischen Metallen oder Halbleitern, zwischen nichtmischbaren Flüssigkeiten oder zwischen einem Metall bzw. Halbleiter und einem Elektrolyten ausbilden. Die Phasengrenze zwischen einem Metall und einem Elektrolyten stellt das wichtigste elektrochemische System dar [67]. Ihre Eigenschaften werden durch die Verteilung der unterschiedlichen Ladungsträger, d. h. im wesentlichen der quasi frei beweglichen Elektronen und der Ionenrümpfe im Metall sowie der solvatisierten Ionen im Elektrolyten, bestimmt. Wenn ein Metall und ein Elektrolyt miteinander in Kontakt treten, bildet sich eine Ladungsschicht an der Oberfläche des Metalls aus, welche im Elektrolyten durch eine Schicht von solvatisierten Ionen kompensiert wird. Diese Struktur der Phasengrenze wird auch als Helmholtzsche Doppelschicht bezeichnet. Abhängig von dem Vorzeichen der Ladungen innerhalb der polarisierten Elektrodenoberfläche werden entweder Anionen oder Kationen angezogen, so daß die Konzentrationen

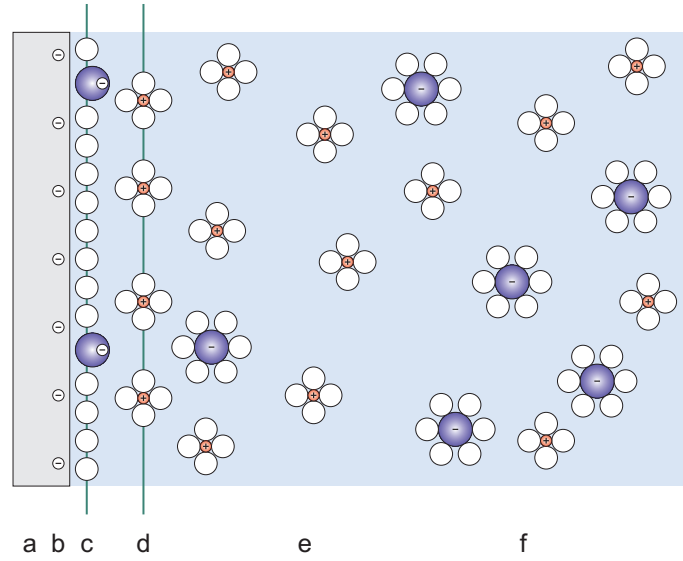


Abb. 4: Phasengrenze zwischen einem Metall und einem Elektrolyten (a: Elektrode, b: polarisierte Elektrodenoberfläche, c: innere Helmholtz-Schicht, d: äußere Helmholtz-Schicht, e: diffuser Bereich der Doppelschicht, f: homogener Elektrolyt).

der entsprechenden Ionen im Bereich der Phasengrenze stark zunehmen (nichtspezifische Adsorption). Das elektrische Potential, bei dem das Metall ungeladen ist und daher keine überschüssigen Ionen im Bereich der Doppelschicht vorliegen, wird als Gleichgewichts- oder Nullladungspotential, engl. Potential of Zero Charge (PZC), bezeichnet. Durch das Anlegen eines elektrischen Potentials, der sogenannten Überspannung  $\eta = \phi - \phi_{\text{PZC}}$ , verändert sich das elektrochemische Potential<sup>1</sup> der metallischen Elektrode und somit auch das des Elektrolyten, so daß sich ein anderes Ladungsgleichgewicht zwischen den beiden Phasen einstellt.

Im einfachsten Modell der Doppelschicht nach Helmholtz (1879) werden nur die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den Ladungen im Bereich der Elektrodenoberfläche und den Ionen in der Helmholtz-Schicht berücksichtigt, so daß die elektrochemische Phasengrenze als starre Doppelschicht mit einem konstanten Potentialgradienten beschrieben werden kann. Ihre differentielle Kapazität ist somit gegeben durch:

$$C_H = \frac{d\sigma}{d\phi} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon}{d} \quad (4)$$

In diesem Modell ist die Doppelschichtkapazität konstant, allerdings hängen in realen Systemen  $\varepsilon$  und  $d$  vom Elektrodenpotential sowie der Konzentration der Ionen ab. Typische Doppelschichtkapazitäten sind von der Größenordnung  $10 - 100 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  [3]. Das Modell beschreibt die experimentellen Ergebnisse bei hohen Elektrolytkonzentra-

<sup>1</sup>Das elektrochemische Potential ist definiert als  $\mu_i^* = \mu_i + z_i F \phi$ . Dabei sind  $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln c_i$  das chemische Potential mit der allgemeinen Gaskonstanten  $R$ , der Temperatur  $T$  und der Konzentration  $c_i$  der Spezies  $i$ ,  $z_i$  ist die Ladungszahl,  $F$  die Faradaysche Konstante und  $\phi$  das elektrische Potential.

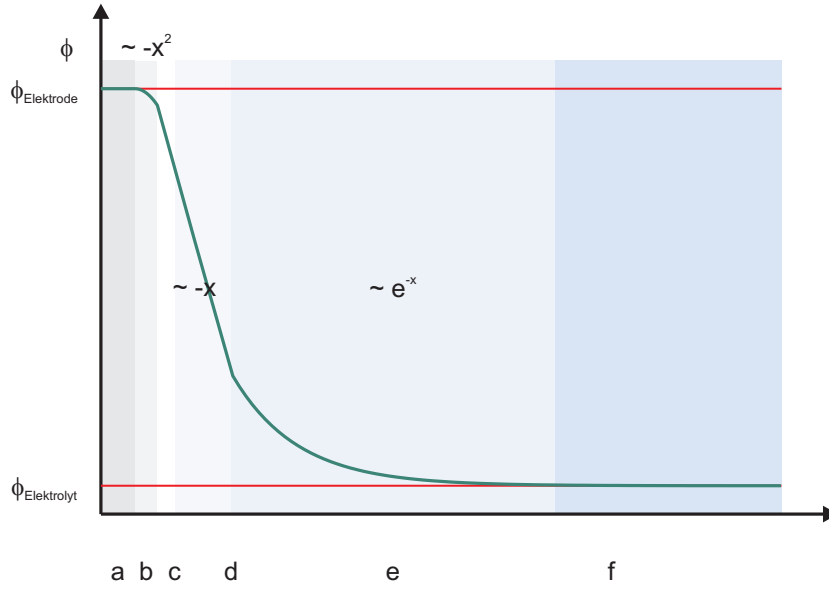


Abb. 5: Potential innerhalb der Phasengrenze zwischen einem Metall und einem Elektrolyten (a: Elektrode, b: polarisierte Elektrodenoberfläche, c: innere Helmholtz-Schicht, d: äußere Helmholtz-Schicht, e: diffuser Bereich der Doppelschicht, f: homogener Elektrolyt).

tionen vergleichsweise gut, allerdings werden bei geringen Konzentrationen deutliche Abweichungen festgestellt.

Thermische Bewegungen im Elektrolyten bewirken eine Auflösung der starren Struktur der ionischen Überschussladungen, wobei sich eine effektive Verringerung der Ladungsdichte mit zunehmendem Abstand von der Elektrodenoberfläche ergibt. Dieser diffuse Anteil der Phasengrenze wird durch das Gouy-Chapman-Modell (Gouy (1910), Chapman (1913)) beschrieben. Dabei wird für die Ladungsdichte eine Boltzmann-Verteilung angenommen:

$$\rho(x) = \sum_i z_i e n_i(x) = \sum_i z_i e n_i^0 \exp\left(-\frac{z_i F \phi(x)}{RT}\right) \quad (5)$$

In diesem Modell ergibt sich die differentielle Doppelschichtkapazität des diffusen Anteils der Phasengrenze nach [65] als:

$$C_{GC} = \frac{d\sigma}{d\phi} = \sqrt{\frac{2\varepsilon_0 \varepsilon z^2 e F n^0}{RT}} \cosh\left(\frac{z F \phi}{2RT}\right) \quad (6)$$

Da die Ionen eine endliche Ausdehnung aufweisen, können sie nur bis zu einem bestimmten minimalen Abstand zur Elektrodenoberfläche gelangen. Dieser Umstand wird im Gouy-Chapman-Modell, in dem Ionen als Punktladungen betrachtet werden, nicht berücksichtigt. Für Elektrolyte mit geringen Ionenkonzentrationen (bis etwa 1 mM) und Potentialen im Bereich des Nullladungspotentials ist dieser Effekt von geringer Be-

deutung, da die Breite der diffusen Schicht sehr viel größer ist als der Abstand zwischen der Elektrodenoberfläche und der Helmholtz-Schicht. Bei hohen Elektrodenpotentialen oder in konzentrierten Elektrolyten sind die Konzentrationen der Ionen in der Helmholtz-Schicht im Vergleich zu denen im Elektrolyten deutlich höher. Unter diesen Voraussetzungen dominiert der starre Anteil der Phasengrenze. Aus diesem Grund werden im Gouy-Chapman-Stern-Modell (1924) das Helmholtz-Modell und das Gouy-Chapman-Modell kombiniert. Die differentielle Kapazität der Phasengrenze ist dann definiert durch:

$$\frac{1}{C_{\text{GCS}}} = \frac{1}{C_{\text{H}}} + \frac{1}{C_{\text{GC}}} \quad (7)$$

Eine weitere Verbesserung des Modells der Phasengrenze (Grahame, 1947) ergibt sich durch Berücksichtigung, daß bestimmte Ionen an der Oberfläche adsorbieren können, wobei sie ihre Solvathülle teilweise oder vollständig abstreifen. Dieses wird als spezifische Adsorption bezeichnet. Meistens wird sie durch chemische Wechselwirkungen verursacht, wobei die Bindungen an definierten Stellen der Elektrodenoberfläche erfolgen. In selteneren Fällen werden die Bindungen durch physikalische Wechselwirkungen (z. B. van-der-Waals-Wechselwirkungen) bewirkt. Die durch den mittleren Abstand der spezifisch adsorbierten Ionen von der Elektrodenoberfläche definierte Fläche wird als innere Helmholtz-Schicht und die durch den mittleren Abstand der adsorbierten solvatisierten Ionen definierte Fläche als äußere Helmholtz-Schicht bezeichnet. Da die Solvatisierungsenergien von Anionen typischerweise kleiner als die von Kationen sind, können sie bevorzugt spezifisch adsorbieren. Durch den im Vergleich zu solvatisierten Ionen geringeren Abstand der spezifisch adsorbierten Ionen von der Elektrodenoberfläche wird der Potentialverlauf in der starren Doppelschicht modifiziert.

Auch das Lösungsmittel beeinflusst die Struktur und die Eigenschaften der Phasengrenze. Bei wässrigen Elektrolyten weisen die Lösungsmittelmoleküle ein permanentes Dipolmoment auf, weshalb sie sich im elektrischen Feld der Phasengrenze orientieren. Dieser Effekt ist für Wassermoleküle, die sich direkt auf der Elektrodenoberfläche befinden, besonders stark ausgeprägt und nimmt mit größerem Abstand deutlich ab. Durch die Ausrichtung der Wassermoleküle an der Elektrodenoberfläche verringert sich die Dielektrizitätskonstante und damit die Doppelschichtkapazität.

Außerdem verändert sich das Oberflächenpotential der metallischen Elektrode mit der Oberflächenladung entgegengesetzt zu einem von außen angelegten Potential. Deswegen verringert sich bei einer bestimmten Oberflächenladung der gesamte Potentialabfall in der Doppelschicht, wodurch eine Vergrößerung ihrer Kapazität resultiert. Dieser Effekt wird mit dem Jellium-Modell erklärt.

Ein Modell der Phasengrenze, welches die genannten Effekte berücksichtigt, ist in Abb. 4 und der Potentialverlauf innerhalb dieser Phasengrenze ist in Abb. 5 dargestellt. Wegen der hohen elektrischen Leitfähigkeit von Metallen sind die Ladungsträger im Metall auf eine etwa 1 Å dicke Randschicht beschränkt, wohingegen die Ausdehnung der Ladungen im Elektrolyten im allgemeinen wesentlich größer ist (für 1 mM bis 1 M Lösungen

etwa 5 bis 20 Å [68]). Die äußere Helmholtz-Schicht besitzt dabei typischerweise einen Abstand von 2 – 3 Å von der Elektrodenoberfläche. Wegen dieser äußerst geringen Dimensionen treten innerhalb der Phasengrenze elektrische Felder von der Größenordnung von  $10^9$  V/m auf.

### 2.4.2 Elektrochemische Prozesse

Es gibt zwei Arten von elektrochemischen Prozessen, die an der Phasengrenze zwischen einer Elektrode und einem Elektrolyten auftreten können. Diese sind zum einen solche, bei denen ein kontinuierlicher Ladungstransfer durch die Phasengrenze erfolgt (sogenannte Faradaysche Prozesse), und zum anderen Reaktionen wie z. B. die Umladung der elektrochemischen Doppelschicht, Adsorptions- bzw. Desorptionsprozesse oder Veränderungen der Struktur der Phasengrenze bei hohen Elektrodenpotentialen oder großen Elektrolytkonzentrationen, bei denen kein Ladungstransfer durch die Phasengrenze stattfindet.

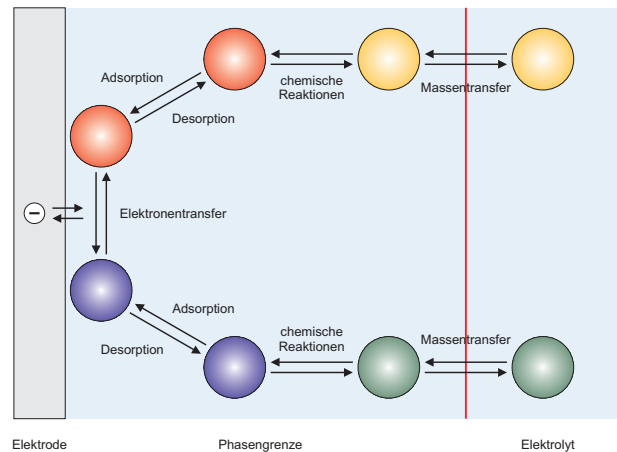


Abb. 6: Prinzipieller Verlauf von Ladungstransferprozessen an Elektrodenoberflächen.

Bei Ladungstransferreaktionen, in denen redoxaktive Substanzen O bzw. R reversibel ineinander umgewandelt werden ( $O + ze \rightleftharpoons R$ ), besteht unter Gleichgewichtsbedingungen ein direkter Zusammenhang zwischen den Konzentrationen der redoxaktiven Substanzen im Elektrolyten und der an der Elektrode anliegenden Spannung, welcher durch die Nernstsche Gleichung beschrieben werden kann [65, 69]:

$$\Delta\phi = \Delta\phi^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_O}{c_R} \quad (8)$$

Dabei ist  $\Delta\phi^0$  die Standardelektrodenspannung. Ladungstransferprozesse erfolgen im allgemeinen in mehreren Teilschritten (Abb. 6). Im einfachsten Fall gelangt eine redoxaktive Substanz zunächst aus dem Elektrolyten in den Bereich der Phasengrenze. Dort kann sie eventuell chemische Reaktionen eingehen. Anschließend adsorbiert sie an der Elektrodenoberfläche, wo der eigentliche Ladungstransfer stattfindet. Die bei dem Ladungs-

transferprozeß entstandene Substanz kann desorbieren, gegebenenfalls wieder chemische Reaktionen eingehen und anschließend zurück in den Elektrolyten gelangen. Bei komplexeren Reaktionen werden häufig mehrere aufeinander abfolgende Elektronentransfer- und Protonierungsreaktionen sowie verzweigte bzw. parallele Reaktionsmechanismen beobachtet. Unter stationären Bedingungen wird der resultierende elektrische Strom durch die Elektrode durch die Geschwindigkeit des langsamsten Teilprozesses bestimmt.

Falls die Elektrodenreaktionen sehr schnell verlaufen, wird unter Vernachlässigung von chemischen Reaktionen die Geschwindigkeit des gesamten Prozesses durch die Geschwindigkeit des Massentransfers aus dem Elektrolyten in den Bereich der Phasengrenze begrenzt. Der Massentransfer von geladenen Teilchen in Elektrolyten wird durch Diffusions-, Migrations- sowie Konvektionsprozesse bewirkt und kann mit der Nernst-Planck-Gleichung beschrieben werden [65]:

$$j_i(x) = -D_i \frac{\partial c_i(x)}{\partial x} - \frac{z_i F}{RT} D_i c_i \frac{\partial \phi(x)}{\partial x} + c_i v(x) \quad (9)$$

Dabei sind  $j_i(x)$  der Fluß der Spezies  $i$ ,  $D_i$  die Diffusionskonstante und  $v$  die Geschwindigkeit der Konvektionsbewegungen.

Verlaufen die Massentransferprozesse im Elektrolyten sehr schnell, so daß die Konzentrationen der redoxaktiven Substanzen in der Lösung und der Phasengrenze gleich sind, hängt die Stromdichte nur von der Geschwindigkeit der Ladungstransferprozesse ab. Im Gleichgewicht gilt dann für die Stromdichte an der Elektrode

$$j = j_f + j_b = zF (k_f c_O - k_b c_R) \quad (10)$$

wobei  $k_f$  und  $k_b$  die Geschwindigkeitskonstanten der Hin- bzw. Rückreaktion sind. Damit chemische Reaktionen stattfinden können, muß eine Energiebarriere überwunden werden, welche der Bildungsenergie eines aktivierten Zwischenzustandes entspricht. Die Geschwindigkeitskonstanten der Hin- und Rückreaktion weisen aus diesem Grund eine Arrheniussche Abhängigkeit von den freien Aktivierungsenthalpien  $\Delta G_f$  bzw.  $\Delta G_b$  auf:

$$k_f = k^0 \exp \left( -\frac{\Delta G_f}{RT} \right) \quad \text{bzw.} \quad k_b = k^0 \exp \left( -\frac{\Delta G_b}{RT} \right) \quad (11)$$

Die freien Aktivierungsenthalpien hängen folgendermaßen von einer Änderung des Elektrodenpotentials ab:

$$\Delta G_f(\phi_2) - \Delta G_f(\phi_1) = -\alpha z F (\phi_2 - \phi_1) \quad (12)$$

$$\Delta G_b(\phi_2) - \Delta G_b(\phi_1) = (1 - \alpha) z F (\phi_2 - \phi_1) \quad (13)$$

Dabei ist  $\alpha$  der Transferkoeffizient ( $0 < \alpha < 1$ ), welcher die Art des Übergangszustands beschreibt. Für kleine Werte ( $\alpha < 0.5$ ) ist er produktähnlich und für große Werte ( $\alpha > 0.5$ ) eduktähnlich. Diese Abhängigkeiten gelten für beliebige Potentialdifferenzen, können also auch auf das Nullladungspotential bezogen werden.

Unter diesen Voraussetzungen folgt die Butler-Vollmer-Gleichung [65]

$$j(\eta) = j_0 \left[ \exp \left( -\frac{\alpha F \eta}{RT} \right) - \exp \left( \frac{(1 - \alpha) F \eta}{RT} \right) \right] \quad (14)$$

wobei  $j_0 = nF(c_R)^{1-\alpha}(c_O)^\alpha k^0$  die Austauschstromdichte ist. Diese Abhängigkeit der Stromdichte von dem angelegten Elektrodenpotential ist auch in Abb. 7 dargestellt. Die Butler-Vollmer-Gleichung kann zur Beschreibung der meisten Probleme der Kinetik von Elektrodenreaktionen verwendet werden.

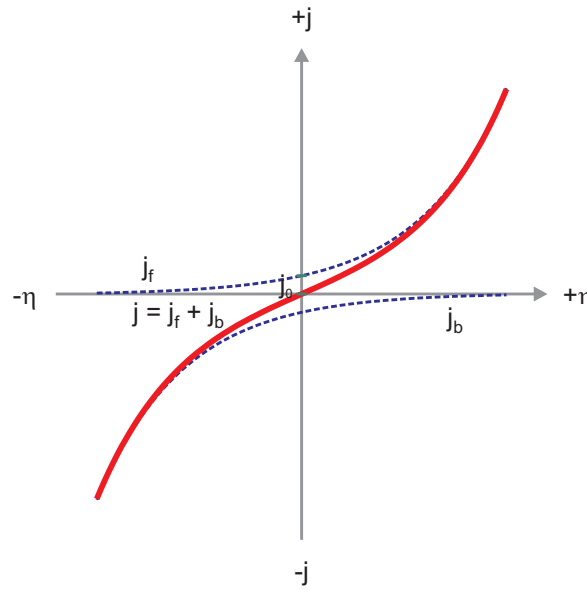


Abb. 7: Butler-Vollmer-Gleichung für einen Transferkoeffizienten  $\alpha = \frac{1}{2}$ .

### 2.4.3 Elektrochemische Eigenschaften von Adsorbatschichten

Die Präparation und elektrochemische Untersuchung von mit Adsorbatschichten beschichteten Elektrodenoberflächen ist wegen einer Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten von großem Interesse [65]. Beispiele für derartige Schichtsysteme sind neben selbstorganisierten Monoschichten (Abs. 2.3) Langmuir-Blodgett-Filme, Polymerfilme, anorganische Filme (wie z. B. durch Elektrodeposition erzeugte Schichten) sowie komplexere Strukturen wie Bi- oder Multischichten.

Die Adsorption einer Substanz auf einer Oberfläche wird durch eine Adsorptionsisotherme beschrieben. Diese stellt eine Abhängigkeit des Bedeckungsgrads  $\Theta$  von der Konzentration  $c$  der Spezies an der Elektrodenoberfläche und der freien Adsorptionsenthalpie  $\Delta G_{\text{ads}}$  bei konstanter Temperatur dar. Die einfachste Adsorptionsisotherme ist die Langmuir-Isotherme:

$$\frac{\Theta}{1 - \Theta} = c \exp \left( -\frac{\Delta G_{\text{ads}}}{RT} \right) \quad (15)$$



Sie basiert auf den Annahmen, daß die Struktur der Elektrodenoberfläche homogen ist und sich im Verlauf des Adsorptionsprozesses nicht verändert, und daß keine Wechselwirkungen zwischen den Adsorbatmolekülen auftreten. Bei der Frumkin-Isotherme

$$\frac{\Theta}{1 - \Theta} = c \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{ads}}^0}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\theta\Theta}{RT}\right) \quad (16)$$

werden intermolekulare Wechselwirkungen in der Adsorbatschicht berücksichtigt. Diese bewirken eine Abhängigkeit der freien Adsorptionseenthalpie  $\Delta G_{\text{ads}}$  von dem Bedeckungsgrad  $\Theta$

$$\Delta G_{\text{ads}} = \Delta G_{\text{ads}}^0 + \theta\Theta$$

wobei  $\theta$  eine Wechselwirkungskonstante darstellt (anziehende Wechselwirkungen sind durch  $\theta < 0$  und abstoßende Wechselwirkungen durch  $\theta > 0$  gekennzeichnet).

Im Verlauf von Adsorptionsprozessen verändern sich in vielen Fällen die Struktur der Elektrodenoberfläche und ihre chemischen Eigenschaften. Bei der Adsorption von redoxaktiven Substanzen können offensichtlich Auswirkungen auf die Mechanismen und Kinetik der elektrochemischen Reaktionen resultieren. Durch inerte Adsorbate werden nichtleitende Schichten auf der Elektrodenoberfläche ausgebildet, welche elektrochemische Reaktionen blockieren. Allerdings können auch bei derartigen Adsorbatschichten in vielen Fällen Redoxreaktionen beobachtet werden, die an Defektstellen erfolgen, an denen die Elektrodenoberfläche freiliegt, oder durch das Eindringen von redoxaktiven Spezies in die Filme bzw. durch Tunnelprozesse von Elektronen durch die Schichten bewirkt werden. Diese Reaktionen laufen typischerweise mit geringeren Geschwindigkeiten als Ladungstransferprozesse an reinen Elektrodenoberflächen ab. Außerdem kann bei der Adsorption von chemisch inerten Substanzen in einigen Fällen auch eine Vergrößerung der Reaktivität festgestellt werden, nämlich wenn die Spezies in reaktive Fragmente zerfällt. Dieser Prozeß wird als Elektrokatalyse bezeichnet.

Elektronentunnelprozesse können bei elektrisch nichtleitenden Adsorbatschichten, welche sich in Kontakt mit redoxaktiven Substanzen in einem Elektrolyten befinden, sowie bei Adsorbatschichten, die aus redoxaktiven Molekülen bestehen, beobachtet werden. Bei Tunnelprozessen weist die Geschwindigkeitskonstante des Elektronentransfers folgende Abhängigkeit von dem Abstand der redoxaktiven Gruppe von der Elektrodenoberfläche auf:

$$k^0(x) = k^0(x = 0) \exp(-\beta x) \quad (17)$$

Der Abstandskoeffizient  $\beta$  wird als unabhängig vom Potential angesehen und ist typischerweise von einer Größenordnung von  $1 \text{ \AA}^{-1}$ , weshalb Tunnelprozesse nur für Filme mit Schichtdicken von bis zu etwa  $15 \text{ \AA}$  relevant sind [65]. In vielen Fällen wird eine Kombination aus Tunnel- und Elektronentransferprozessen durch die Adsorbatmoleküle beobachtet. Der Elektronentransfer durch die Adsorbatmoleküle erfolgt für

aliphatische Verbindungen im allgemeinen deutlich schlechter als für aromatische, da diese delokalisierte  $\pi$ -Elektronen aufweisen. Die elektrochemische Doppelschichtkapazität von mit Adsorbatfilmen beschichteten Elektroden ist typischerweise geringer als die von reinen Elektroden, da sich der Abstand der Gegenionen von der Elektrodenoberfläche durch die Adsorbatschicht vergrößert.

In dem folgenden Abschnitt werden die bei voltammetrischen Untersuchungen (s. Abs. 3.1) von redoxaktiven Adsorbatschichten beobachteten Phänomene diskutiert [65,70,71].

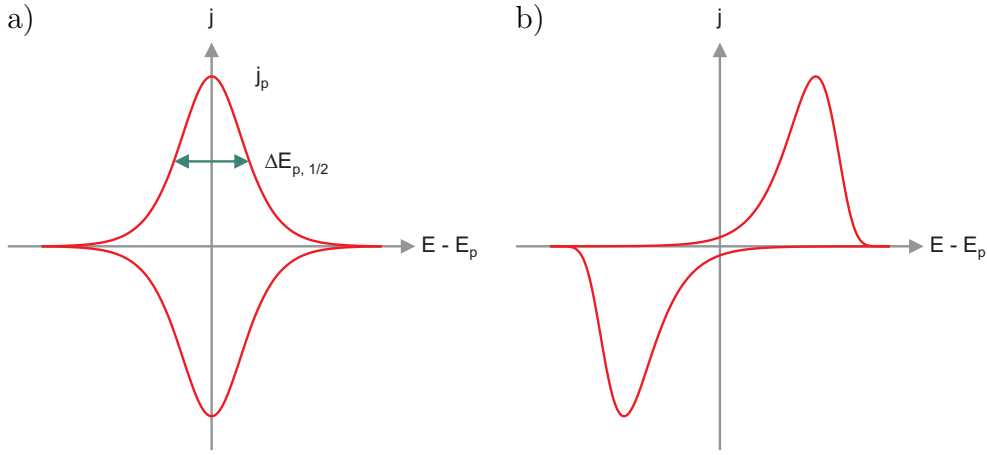


Abb. 8: a) Stromdichte-Spannungs-Kurve, die für reversible Redoxprozesse einer Adsorbatschicht von chemisorbierten redoxaktiven Molekülen beobachtet wird. b) entsprechende Stromdichte-Spannungs-Kurve für irreversible Redoxprozesse.

Bei zykelvoltammetrischen Experimenten wird für eine Adsorbatschicht von auf der Elektrodenoberfläche chemisorbiert vorliegenden redoxaktiven Substanzen O bzw. R, welche in reversiblen Reaktionen ineinander umgewandelt werden können, ein Paar von Peaks beobachtet (Abb. 8a). Die Stromdichten dieser Redoxreaktionen ergeben sich als:

$$j_{c,a}(\eta_{c,a}) = \frac{RTq^2v\Theta \frac{b_O}{b_R} \exp(q\eta_{c,a})}{\left[1 + \frac{b_O}{b_R} \exp(q\eta_{c,a})\right]^2} \quad (18)$$

Dabei sind  $q = zF/(RT)$ ,  $\eta_{c,a} = E_{c,a} - E_{pzc}$  die Überspannung,  $\Theta$  der Bedeckungsgrad der Adsorbatmoleküle auf der Elektrodenoberfläche ( $\Theta = \Theta_R(t) + \Theta_O(t)$ ) und  $b_{R,O} = \beta_{R,O}\Theta_{R,O}$ ,  $\beta_{R,O} = \exp(-\Delta G_{R,O}^0/(RT))$ , die Adsorptionskoeffizienten der oxidierten bzw. reduzierten Spezies. Die Stromdichten an den Extrema der Redoxpeaks sind:

$$j_{p_{c,a}} = \frac{z^2 F^2}{4RT} v \Theta \quad (19)$$

Zwischen den Stromdichten und der Meßgeschwindigkeit  $v$  wird eine lineare Abhängigkeit festgestellt, was einen wesentlichen Unterschied zu Redoxreaktionen im Elektrolyten darstellt, für die unter reversiblen Bedingungen eine  $\sqrt{v}$ -Abhängigkeit besteht. Die Form

der Redoxpeaks wird stark von der Adsorptionsisotherme beeinflusst und weist häufig Abweichungen von der idealen Gestalt auf. Diese Abweichungen werden beispielsweise durch intermolekulare Wechselwirkungen oder durch Veränderungen der Struktur der Adsorbatschicht durch Inhomogenitäten oder bei Veränderungen des Elektrodenpotentials hervorgerufen.

Die Potentiale der Redoxpeaks sind:

$$E_{p_{c,a}} = E_{pzc} \mp \frac{RT}{zF} \ln \left( \frac{b_O}{b_R} \right) \quad (20)$$

Diese Ausdrücke implizieren, daß die Redoxpotentiale von der relativen Stärke der Adsorption der redoxaktiven Substanzen abhängen. Falls  $b_O = b_R$  ist, folgt  $E_{p_c} = E_{p_a} = E_{pzc}$ , und falls  $b_O \neq b_R$  ist, wird eine Aufspaltung der Redoxpeaks beobachtet.

Die Halbwertsbreiten der Redoxpeaks unter idealen Bedingungen sind gegeben durch:

$$\Delta E_{p_{c,a}, 1/2} = 3.53 \frac{RT}{zF} = \frac{90.6}{z} \text{ mV bei } 25^\circ\text{C} \quad (21)$$

In realen Systemen werden sie allerdings durch Wechselwirkungen der redoxaktiven Moleküle in der Adsorbatschicht beeinflusst. Wenn die Wechselwirkungen insgesamt anziehend sind, ist die Halbwertbreite kleiner, und wenn sie abstoßend sind, ist sie größer als für ideale Bedingungen. Verbreiterungen der Redoxpeaks können außerdem durch Unordnung der Moleküle in der Adsorbatschicht oder durch Doppelschichteffekte verursacht werden.

Wenn auf einer Elektrodenoberfläche adsorbierte Spezies O bzw. R in einer vollständig irreversiblen Reaktion reduziert oder oxidiert werden, ergeben sich durch Umformung der Butler-Vollmer-Gleichung folgende Stromdichten:

$$j_c(\eta_c) = zFk^0 (-\Theta_O e^{-\alpha q\eta_c} + \Theta_R e^{(1-\alpha)q\eta_c}) \quad (22)$$

$$j_a(\eta_a) = zFk^0 (\Theta_R e^{(1-\alpha)q\eta_a} - \Theta_O e^{-\alpha q\eta_a}) \quad (23)$$

Dabei ist  $k^0$  die heterogene Geschwindigkeitskonstante und  $k_c = k^0 \exp(-\alpha q\eta_c)$  bzw.  $k_a = k^0 \exp((1-\alpha)q\eta_a)$  sind die Geschwindigkeitskonstanten der beiden Reaktionen. In dem Fall, daß  $k_c$  oder  $k_a$  sehr klein ist, erfolgen die Reaktionen vollständig irreversibel und es gilt nach E. Laviron [72]:

$$j_c(\eta_c) = zFk^0 \Theta \exp(q\eta_c)^{-\alpha} \exp\left(\frac{1}{\alpha q} \frac{k^0}{v} \exp(q\eta_c)^{-\alpha}\right) \quad (24)$$

$$j_a(\eta_a) = zFk^0 \Theta \exp(q\eta_a)^{1-\alpha} \exp\left(-\frac{1}{(1-\alpha)q} \frac{k^0}{v} \exp(q\eta_a)^{1-\alpha}\right) \quad (25)$$

Die Stromdichten der Redoxpeaks sind:

$$j_{pc} = \frac{\alpha z^2 F^2 v \Theta}{eRT} \quad (26)$$

$$j_{pa} = \frac{(1 - \alpha) z^2 F^2 v \Theta}{eRT} \quad (27)$$

Als Peakpotentiale ergeben sich:

$$E_{pc} = E_{pzc} + \frac{RT}{\alpha z F} \ln \left( \frac{RT}{\alpha z F} \frac{k^0}{v} \right) \quad (28)$$

$$E_{pa} = E_{pzc} + \frac{RT}{(1 - \alpha) z F} \ln \left( \frac{RT}{(1 - \alpha) z F} \frac{k^0}{v} \right) \quad (29)$$

Die Halbwertsbreiten der Redoxpeaks sind:

$$\Delta E_{pc, 1/2} = 2.44 \left( \frac{RT}{\alpha F} \right) = \frac{62.5}{\alpha} \text{ mV bei } 25^\circ\text{C} \quad (30)$$

$$\Delta E_{pa, 1/2} = 2.44 \left( \frac{RT}{(1 - \alpha) F} \right) \quad (31)$$

Bei irreversiblen Reaktionen sind die Formen der Redoxpeaks nicht symmetrisch und die Peakpotentiale bezüglich  $E_{pzc}$  verschoben (Abb. 8b). Auch für derartige Reaktionen besteht eine Proportionalität zwischen der Stromdichte und der Meßgeschwindigkeit  $v$ .

#### 2.4.4 Elektrochemische Eigenschaften von Azobenzol

Bisherige elektrochemische Untersuchungen von Azobenzol erfolgten in wässrigen Lösungen, Ethanol, deren Gemischen [6], sowie in Dimethylformamid [73–75] und Acetonitril [75].

Bei zykelvoltammetrischen Experimenten in wässrigen Elektrolyten wird ein Paar von Redoxpeaks beobachtet, welche durch die Reduktion von Azobenzol zu Hydrazobenzol bzw. die Oxidation von Hydrazobenzol zu Azobenzol hervorgerufen werden. Bei niedrigen Meßgeschwindigkeiten sind die Reduktions- und Oxidationspotentiale nahezu identisch, allerdings vergrößert sich ihr Abstand mit steigender Meßgeschwindigkeit. Dieses Verhalten ist typisch für spezifisch adsorbierte redoxaktive Substanzen. Außerdem hängen die Redoxpotentiale von dem pH-Wert ab. Die Steigungen von  $\approx -60 \text{ mV/pH}$  entsprechen theoretischen Werten für Zwei-Elektronen-zwei-Protonen-Transferreaktionen [65]. Die Redoxpotentiale von trans- bzw. cis-konfiguriertem Azobenzol unterscheiden sich nicht.

Die Kinetik der Redoxreaktionen wurde unter Verwendung der Abhängigkeit der Redoxpotentiale von der Meßgeschwindigkeit entsprechend der Methode nach E. Laviron [72] (s. a. Abs. 5.4.1) untersucht. Dabei ergeben sich Werte von  $\alpha z \approx 1$  bzw.  $(1 - \alpha) z \approx 1$

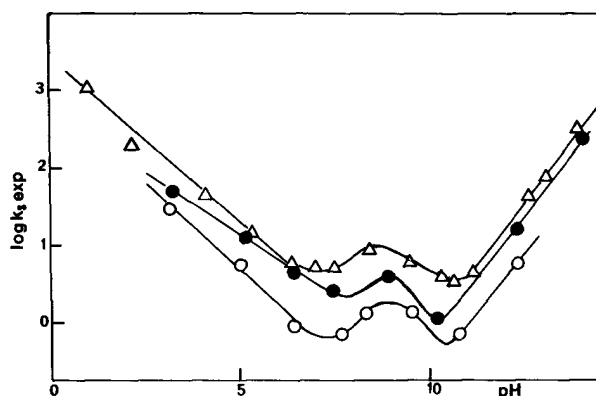


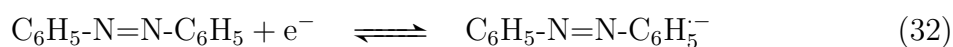
Abb. 9: Abhängigkeit von  $\log k_{s, \text{exp}}$  von dem pH-Wert nach E. Laviron und Y. Mungier [6]. Offene Dreiecke: trans-Azobenzol in Wasser, geschlossene Kreise: trans-Azobenzol in 99% Wasser und 1% Ethanol, offene Kreise: cis-Azobenzol in 99% Wasser und 1% Ethanol.

( $\alpha$ : Transferkoeffizient,  $z$ : Anzahl der transferierten Elektronen), was einen weiteren Hinweis dafür darstellt, daß die Redoxreaktionen von Azobenzol in wässrigen Elektrolyten in Zwei-Elektronen-zwei-Protonen-Transferreaktionen verlaufen. Die heterogene Elektronentransferkonstante hängt stark von dem pH-Wert ab (Abb. 9) und variiert in dem Bereich von  $\text{pH} = 1$  bis 14 zwischen 1 und  $1000 \text{ s}^{-1}$ . Die Redoxreaktionen erfolgen bei niedrigen und hohen pH-Werten deutlich schneller als im mittleren pH-Bereich. Dort weist die Elektronentransferkonstante Minima bei  $\text{pH} = 7$  bzw. 11 sowie bei  $\text{pH} = 9$  mit ca.  $10 \text{ s}^{-1}$  ein lokales Maximum auf. Da sich die Elektronentransferkonstante aus mehreren Beiträgen, wie z. B. den Geschwindigkeitskonstanten der Elektronentransferreaktionen sowie der Protonierungsreaktionen, zusammensetzt, ist es nicht möglich, diese komplizierte pH-Abhängigkeit vollständig zu interpretieren. Für das trans-Isomer werden geringfügig höhere Elektronentransferkonstanten als für das cis-Isomer festgestellt. Die Halbwertsbreiten der Redoxpeaks entsprechen mit etwa 50 mV Werten, wie sie für Langmuirsche Adsorptionsisothermen (s. Abs. 2.4.3) erwartet werden.

Auch in ethanolischen Elektrolyten werden ähnliche Redoxprozesse beobachtet. Allerdings sind die Peakpotentiale unabhängig von der Meßgeschwindigkeit und ihre Differenzen relativ groß, was darauf hindeutet, daß Azobenzol nicht spezifisch adsorbiert. Für pH-Werte kleiner als 11 wird eine Abhängigkeit des Reduktionspotentials von dem pH-Wert festgestellt, welche eine Steigung von  $-60 \text{ mV/pH}$  aufweist und somit einem Zwei-Elektronen-zwei-Protonen-Transferprozeß entspricht. Die Reduktionspotentiale sind dabei für beide Isomere identisch. Bei höheren pH-Werten nehmen die Reduktionspotentiale konstante Werte an, wobei für das trans-Isomer ein um 180 mV negativeres Potential als für das cis-Isomer beobachtet wird. In dem niedrigeren pH-Bereich erfolgt die Protonierung durch solvatisierte Protonen, wohingegen sie bei höheren pH-Werten durch Ethanolmoleküle bewirkt werden muß. Die Differenz der Reduktionspotentiale bei höheren pH-Werten kann durch eine größere Reaktionsgeschwindigkeit

der Lösungsmittelmoleküle mit den cis- als mit den trans-konfigurierten Azobenzolmolekülen erklärt werden. Das Oxidationspotential des Hydrazobenzols hängt in dem gesamten untersuchten Bereich mit einer Steigung von  $-65 \text{ mV/pH}$  linear von dem pH-Wert ab. Dieses bedeutet, daß die Oxidation des Hydrazobenzols über einen anderen Reaktionsmechanismus als die Reduktion des Azobenzols erfolgt.

In Dimethylformamid werden zwei Paare von Redoxpeaks gefunden, welche durch Ein-Elektronen-Transferprozesse verursacht werden. Sie entsprechen der Bildung eines einfach negativ geladenen anionischen Radikals bzw. eines zweifach negativ geladenen Anions:



Der erste Reaktionsschritt verläuft reversibel und die Potentialdifferenz zwischen dem Reduktions- und Oxidationspeak beträgt  $57 \text{ mV}$ . Bei dem zweiten Reduktionsschritt kann nur der Reduktionsprozeß beobachtet werden. Die cis-trans-Isomerisation von Azobenzol findet in dem ersten Reaktionsschritt statt. Da sie sehr schnell erfolgt, werden für beide Isomere bei Meßgeschwindigkeiten unterhalb von  $2 \text{ V/s}$  identische Reduktionspotentiale gefunden. Bei höheren Geschwindigkeiten verschiebt sich das Reduktionspotential des cis-Isomers nach dem ersten Potentialzyklus und nimmt einen positiveren Wert an. Diese Verschiebung ist abhängig von der Meßgeschwindigkeit und beträgt maximal  $60 \text{ mV}$ . Im Gegensatz dazu bleibt das Reduktionspotential des trans-Isomers im Verlauf von mehreren Potentialzyklen konstant. Diese Beobachtungen können damit erklärt werden, daß bei hohen Meßgeschwindigkeiten die Umwandlung des cis- in das trans-konfigurierte, einfach negativ geladene radikalische Anion im Verlauf der ersten Reduktionsreaktion nicht vollständig stattfindet. Aus diesem Grund wird auch eine Verschiebung des Oxidationspeaks nach dem ersten Potentialzyklus zu positiveren Potentialen beobachtet.

In Acetonitril wird grundsätzlich ein ähnliches elektrochemisches Verhalten gefunden wie für Dimethylformamid, allerdings wurde in den entsprechenden Untersuchungen nur das trans-konfigurierte Azobenzol betrachtet.

## 2.5 Azobenzolhaltige Adsorbatschichten

Azobenzolhaltige Adsorbatschichten auf Festkörperoberflächen können auf vielfältige Weise präpariert werden. Beispiele sind physisorbierte Schichten [6, 73–86], Langmuir-Blodgett-Filme von einzelnen Molekülen [87–103] oder Polymeren [104–113] sowie selbstorganisierte Monoschichten.

Letztere können entsprechend der verwendeten Adsorbatmoleküle in verschiedene Klassen unterteilt werden. Die am häufigsten untersuchten azobenzolhaltigen Monoschichten basieren auf derivatisierten Alkylthiolen, z. B. "Azobenzol-Alkylthiole" mit

der chemischen Struktur  $R_2\text{-Azo-}R_1\text{-SH}$  [15, 114] bzw. "Azobenzol-Alkyldithiole" ( $\text{HS-}R_2\text{-Azo-}R_1\text{-SH}$ ) [14], "Azobenzol-Amid-Alkylthiole" ( $R_2\text{-Azo-CO-NH-}R_1\text{-SH}$  oder  $R_2\text{-Azo-NH-CO-}R_1\text{-SH}$ ) [10, 18, 20, 115–132], "Azobenzol-Ether-Alkylthiole" ( $R_2\text{-Azo-O-}R_1\text{-SH}$ ) [7–9, 14, 17, 18, 22, 122, 123, 125, 133–150], Thiole, die neben der Azobenzolgruppe auch eine Ferrocenfunktionalität aufweisen [114, 143, 151–153], sowie azobenzolhaltige Thiolmoleküle mit komplizierteren Strukturen [21, 154, 155]. Außerdem wurden häufig asymmetrische Disulfide bzw. -sulfide, welche sowohl eine azobenzolhaltige Gruppe als auch eine Alkylgruppe als Seitenketten enthalten, untersucht [7, 8, 11–13, 16, 17, 19, 156]. Andere Arten von derartigen SAMs können durch direkte Bindung der Alkylkette auf Glaskohlenstoff [157] präpariert werden oder basieren auf siliziumorganischen Verbindungen [47, 158, 159].

Geeignete Substrate für selbstorganisierte azobenzolhaltige Monoschichten sind neben Gold auch Silber [14, 118, 148], Platin [13], Glaskohlenstoff [157], Silizium [47, 158, 160] oder Indiumzinnoxid [152]. In dem Fall von Gold wurden polierte Scheiben [115–117, 123, 124, 129, 138, 147, 153], Filme auf Silizium [142, 143, 146], Quarz [136, 137, 155], Glas [7, 8, 12, 16–18, 119, 120, 122, 125, 128, 137–139, 144, 145, 149, 149, 154, 161] oder Glimmer [18–21, 133–135, 137, 140, 141, 149, 151, 156], aber auch Goldkolloide [9–11] sowie undefinierte Oberflächen [22, 114, 130, 131, 148, 152] verwendet. Diese verschiedenen Arten von Substraten weisen z. T. völlig unterschiedliche Oberflächenmorphologien auf. Getemperte Goldfilme auf Glas oder Glimmer stellen häufig relativ wohlstrukturierte (111)-orientierte Substrate dar. Die Präparation der Monoschichten erfolgte in Lösungen der Adsorbatmoleküle in Methanol [18], Ethanol [12, 16, 22, 118, 119, 122, 124, 125, 127–129, 134, 136–138, 142, 144, 146, 149, 161], Dichlormethan [13, 17, 19, 21, 134, 135, 140, 141, 145, 148, 149, 154–156], Toluol [9, 11, 15, 20, 153], Hexan [7, 8], Cyclohexan [114, 133, 151], THF [115–117, 139] oder auch in Gemischen verschiedener Lösungsmittel [121, 143, 147, 148]. Die Konzentrationen wurden typischerweise zwischen 0.1 mM [12, 17, 19, 21, 119, 124, 129, 142, 155] und 10 mM [115, 140, 141] variiert, wobei in den meisten Fällen Konzentrationen von 1 mM verwendet wurden [13, 18, 114–118, 122, 125–128, 133, 135–139, 144–150, 153, 154]. Die Einlegedauern betrugen wenige Sekunden [126, 140, 141] bis zu 80 h [134], typischerweise wurden 24 h gewählt [8, 18, 21, 22, 116–119, 122, 124, 125, 127–129, 138, 139, 142, 144–148, 151, 154, 155]. Untersuchungen der Reaktionskinetik von azobenzolhaltigen Thiolen auf Gold zeigen, daß eine vollständige Bedeckung der Oberfläche innerhalb von ungefähr einer Minute erreicht wird [126, 140, 141]. Für Einlegedauern zwischen 2 und 80 h konnten keine Unterschiede in der Beschaffenheit der Adsorbatschichten festgestellt werden [134].

Die Charakterisierung von azobenzolhaltigen Thiolatschichten erfolgte mittels verschiedener, teilweise komplementärer Methoden. Zyklovoltammetrische Untersuchungen wurden sowohl in wässrigen [12, 115–117, 119–121, 123, 124, 126, 127, 129–131, 137, 138, 147, 151, 153, 161] als auch in nichtwässrigen Elektrolyten [114, 133, 152] durchgeführt. Als wässrige Elektrolyte wurden  $\text{HClO}_4$  [153],  $\text{NaClO}_4$  [143, 151],  $\text{NaClO}_4$  mit Britton-Robinson-Puffer [115–117, 119, 120, 123, 129, 145, 147],  $\text{NaClO}_4$  mit Phosphatpuffer [138] oder reiner Phosphatpuffer [12, 122, 124, 126, 130, 131] verwendet. Außerdem wurden das Ober-

flächenpotential [18, 154] sowie der dynamische Kontaktwinkel [16, 17, 19, 116, 120, 125, 134, 135, 141] dieser Monoschichten gemessen. Zur direkten Bestimmung der Morphologie der SAMs wurden verschiedene Scanning-Probe-Techniken (z. B. Rasterkraftmikroskopie (AFM) [8, 13, 18, 133–137, 140–142], Kelvin-Probe-Mikroskopie [18, 127], elektrochemische Raster-Mikroskopie (SECM) [15] und Rastertunnelmikroskopie (STM) [20–22, 134]) sowie Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) [11, 14] verwendet. Mehrere Adsorbatschichten wurden mittels UV-Vis-Absorptions- [9–14, 21, 137, 138] bzw. -reflexionsspektroskopie [19, 141] oder Kernmagnetresonanzmessungen (NMR) [9] untersucht. Neben Infrarottransmissionsmessungen [9, 11, 137] wurden Infrarot-Reflexions-Absorptionsmessungen (IRRAS) [12, 16, 19, 119, 122, 124, 125, 129, 138, 140, 141, 144, 149, 150, 153, 161] zur Aufklärung der chemischen Struktur und gegebenenfalls auch der Orientierung der Adsorbatmoleküle genutzt. Außerdem wurde Intern-Extern-Reflexionsspektroskopie [114, 143] sowie Second Harmonic Generation-Spektroskopie (SHG) [16] verwendet. Raman-Spektren von derartigen Monoschichten wurden durch oberflächenverstärkte Raman-spektroskopische Messungen (SERS) [114, 118, 123, 128, 133, 139, 142, 145, 148, 151] erhalten. Die Bestimmung der Schichtdicken der Adsorbate erfolgte mittels Ellipsometrie [15–17, 114, 133, 134, 150]. Oberflächenplasmonenresonanzspektroskopie wurde verwendet, um die Adsorptionskinetik zu charakterisieren sowie um die Photoisomerisationsreaktionen der Azobenzoleinheit zu untersuchen [7, 8, 16, 17, 149]. Weiterhin wurden NEXAFS [16] und röntgenphotoemissionsspektroskopische Messungen (XPS) [16, 114, 140–142, 145, 146, 156] durchgeführt. Röntgenreflektivitätsuntersuchungen wurden zur Bestimmung der Schichtdicken sowie der Bedeckungsgrade [133] der Monoschichten verwendet. Eine weitere Untersuchungsmethode stellt die thermische Desorptionsspektroskopie dar [156]. Daneben wurden auch quantenmechanische Modellrechnungen durchgeführt [132], um die Struktur der Moleküle in den Adsorbatschichten zu bestimmen.

Die Photoisomerisationsreaktionen der Azobenzolgruppen können allgemein für physisorbierte Adsorbatschichten sowie für Langmuir-Blodgett-Filme nachgewiesen werden. Im Gegensatz dazu wurden sie für azobenzolhaltige Monoschichten auf Goldoberflächen nur in einigen Fällen beobachtet [7–22, 130, 131, 137, 146, 149, 153, 155]. Dabei wurden für Monoschichten der Azobenzol-Amid-Alkylthiole oder Azobenzol-Ether-Alkylthiole bis auf jeweils eine Ausnahme ([130, 131] bzw. [137]) keine photoinduzierten Veränderungen beobachtet. Diese konnten allerdings für Monoschichten von Molekülen, die voluminöse funktionelle Gruppen in der Alkylkette enthalten, bzw. für Monoschichten der asymmetrischen Disulfide festgestellt werden.

Das Verschwinden der Photoschaltbarkeit bei selbstorganisierten Monoschichten kann durch sterische Blockadeeffekte erklärt werden, da die Moleküle in diesen Schichten dichtgepackt sind und hochorientiert vorliegen. Aufgrund seiner Struktur nimmt das cis-Isomer des Azobenzols einen größeren freien Bereich der Oberfläche ein als das trans-Isomer. Es wurde abgeschätzt, daß eine freie Fläche pro Molekül von  $45 - 50 \text{ \AA}^2$  notwendig ist, damit die trans-cis-Isomerisation stattfinden kann [7, 8]. Um das Problem von



sterischen Behinderungen zu umgehen, wurden verschiedene Methoden verwendet: die Koadsorption von azobenzolhaltigen Thiolmolekülen und *n*-Alkylthiolmolekülen als Abstandshalter (Spacer) [10, 17, 20, 22, 120, 126], die Adsorption von *n*-Alkylthiolmolekülen, gefolgt von der Austauschadsorption von azobenzolhaltigen Thiolen [20], die Synthese geeigneter Adsorbatschichten in mehrstufigen Oberflächenreaktionen [120, 130, 131], die Adsorption von asymmetrischen Dialkyldisulfiden [7, 8, 11, 12, 19] sowie die Verwendung von azobenzolhaltigen Alkylthiolen, bei denen eine zusätzliche voluminöse Gruppe in der Alkylkette eine Verringerung der Konzentration der Moleküle auf der Substratoberfläche bewirkt [149] bzw. einen ausreichend großen freien Bereich zum Photoschalten generiert (z. B. durch Methylierung einer Benzolgruppe in der Azobenzolfunktionalität [8]).

Der Nachweis des Photoschaltens erfolgte typischerweise mittels UV-Vis-Spektroskopie [9–14], Ellipsometrie [15, 16], Oberflächenplasmonenresonanzspektroskopie [7, 8, 17] oder Messungen des Oberflächenpotentials [18] bzw. des dynamischen Kontaktwinkels [16, 19]. Diese Experimente wurden in vielen Fällen auf Kolloiden oder rauen Substraten durchgeführt, oder es fand keine strukturelle Charakterisierung der Adsorbatfilme statt. Da rauhe Oberflächen Unordnung in den Adsorbatfilmen bedingen und dadurch eine effektive Vergrößerung der mittleren freien Fläche pro Azobenzoleinheit resultiert, sollte bei derartigen Substratoberflächen die Photoschaltprozesse deutlich begünstigt werden. Photoinduzierte Effekte für hochgeordnete Monoschichten auf Substraten mit wohldefinierten Oberflächenmorphologien konnten tatsächlich nur in einigen rastertunnelmikroskopischen Untersuchungen beobachtet werden [18, 20–22].

Bei elektrochemischen Experimenten wurde das Photoschalten der Azobenzoleinheiten in Monoschichten nur in wenigen Fällen [12, 130, 131, 137, 153] beobachtet. Im Gegensatz dazu konnte die Redoxschaltprozesse in den weitaus meisten Fällen nachgewiesen werden [12, 115–117, 119, 120, 123, 124, 126, 127, 129–131, 137, 138, 145, 147, 151, 153]. Ausnahmen davon wurden bei Monoschichten festgestellt, in denen die Azobenzolgruppen durch die Struktur der Adsorbatschichten nicht in Kontakt mit dem Elektrolyten treten können [116, 123, 161].

## 2.6 Die untersuchten azobenzolhaltigen selbstorganisierten Adsorbatschichten

In dieser Arbeit wurden selbstorganisierte Monoschichten von azobenzolhaltigen Alkylthiolen, bei denen die Azobenzolgruppe entweder über eine Amid- oder eine Etherfunktionalität an die Alkylkette gebunden ist, sowie gemischte Monoschichten dieser Substanzen mit *n*-Alkylthiolen auf Au(111)-Oberflächen untersucht. Außerdem wurden entsprechende Experimente für eine neuartige Klasse von Verbindungen, den azobenzolhaltigen Triazatriangulenderivaten, durchgeführt.

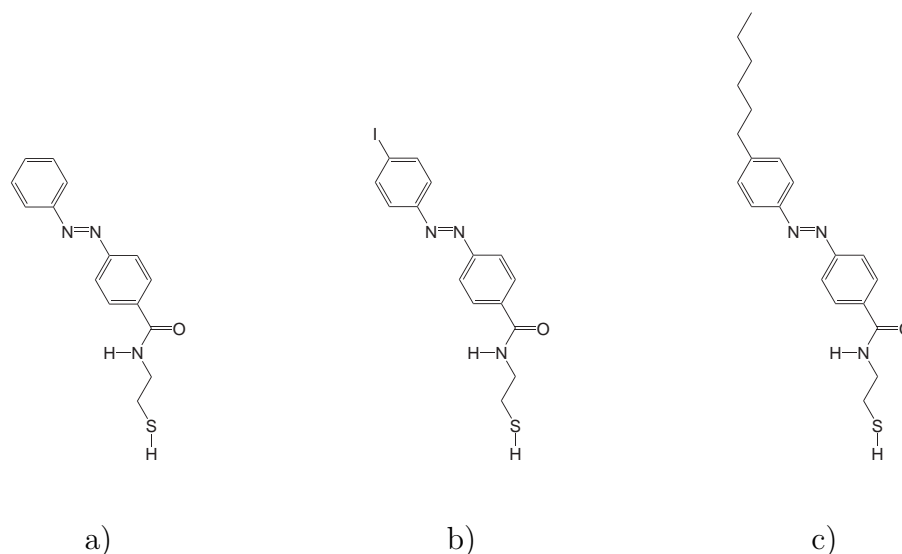


Abb. 10: a) *trans*-*N*-(2-Mercaptoethyl)-4-phenylazo-benzamid (**1**), b) *trans*-4-(4-Iodophenylazo)-*N*-(2-mercaptoethyl)-benzamid (**2**), c) *trans*-4-(4-Hexylphenylazo)-*N*-(2-mercaptoethyl)-benzamid (**3**).

### 2.6.1 Azobenzol-Amid-Thiole

Die chemischen Strukturen der untersuchten Azobenzol-Amid-Alkylthiole sowie deren Bezeichnungen sind in Abb. 10 aufgeführt. Die Synthese von *N*-(2-Mercaptoethyl)-4-phenylazo-benzamid (**1**) ist in [116, 162] dargestellt, die von 4-(4-Iodphenylazo)-*N*-(2-mercaptoethyl)-benzamid (**2**) wurde in Teilschritten entsprechend [163, 164] durchgeführt. Außerdem wurde eine Oberflächensynthese nach I. Willner [130, 131] verwendet und weiter modifiziert, um ähnliche azobenzolhaltige Adsorbatschichten auf Gold herzustellen (Abs. 6.2.3). Die auf diese Weise präparierten Monoschichten werden als **4**-Derivate bezeichnet.

Vorherige Untersuchungen von selbstorganisierten Monoschichten von **1** auf polykristallinen Au-Oberflächen erfolgten mittels zyklischer Voltammetrie [119, 123, 126, 127, 129]. Dabei wurde ein Paar von Redoxpeaks beobachtet, welche mit den Reaktionen der Azobenzolgruppen in den Monoschichten assoziiert wurden. Durch Integration der Redoxpeaks wurde eine Konzentration der Adsorbatmoleküle auf der Oberfläche von  $4.21 \cdot 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$  (unter der Annahme eines Zwei-Elektronen-Transfers) erhalten. Außerdem wurde eine starke Abhängigkeit der Kinetik dieser Redoxreaktionen von dem pH-Wert festgestellt. Bei einem pH-Wert von 5 wurde eine Standardgeschwindigkeitskonstante des Elektronentransfers von  $47 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  bestimmt [119]. Daneben wurde eine Vergrößerung der Differenz der Peakpotentiale mit längerer Einlegedauer in der ersten Phase des Adsorptionsprozesses beobachtet [126], welche durch zunehmende intermolekulare van-der-Waals-Wechselwirkungen bedingte sterische Behinderungen der Redoxreaktionen erklärt werden kann. Für gemischte Monoschichten mit *n*-Octanthiol wurden keine Veränderungen der Peakpotentiale im Vergleich zu reinen Mono-

schichten gefunden, allerdings konnte eine Verringerung der übertragenen Ladungsdichte in Abhängigkeit von den Konzentrationen der beiden Substanzen nachgewiesen werden [126]. Die Stabilität von Monoschichten von **1** sowie von zwei weiteren Molekülen wurde durch reduktive Desorption in 0.5 M KOH bei negativen Potentialen untersucht [121]. Dabei wurde festgestellt, daß die Stabilität der Monoschichten der Adsorbatsmoleküle, welche eine Amidgruppe enthalten, durch die Ausbildung von intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen deutlich größer ist als die von Monoschichten von analogen *n*-Alkylthiolmolekülen. Allerdings wiesen die Monoschichten der **1**-Moleküle wegen der sterisch anspruchsvollen Azobenzolfunktionalitäten eine vergleichsweise geringe Stabilität auf. Weiterhin wurden die Monoschichten mittels Infrarotspektroskopie bei streifenförmigem Einfall [119] sowie in situ Infrarot-Reflexions-Absorptions-spektroskopischen Messungen (IRRAS) untersucht [129]. In den IRRAS-Messungen konnte das Redoxverhalten der Azobenzolgruppen verfolgt werden und die Bildung einer oxidierten, an der NN-Einheit der Azobenzolgruppe protonierten Spezies eindeutig nachgewiesen werden. Daneben wurden elektrochemische Raman-spektroskopische Messungen durchgeführt [123]. Bei der Untersuchung von **1**-Monoschichten mit einem Chemical-Force-Mikroskop [127] wurde gezeigt, daß sich die Adhäsionskraft zwischen der Spitze und der Oberfläche der Probe im Verlauf der Reduktions- bzw. Oxidationsreaktionen der Azobenzolgruppen deutlich verändert. Gemischte Monoschichten, in denen einzelne **1**-Moleküle in einer Matrix aus *n*-Dodecanthiolmolekülen vorlagen, wurden mittels Rastertunnelmikroskopie und Rastertunnelspektroskopie untersucht [20]. In jener Arbeit wurde behauptet, die Photoisomerisation der Azobenzoleinheiten der Moleküle in den Monoschichten direkt beobachten zu können. Allerdings deuten DFT-Berechnungen eines einzelnen **1**-Moleküls auf einer Au(111)-Oberfläche [132] darauf hin, daß die trans-cis-Isomerisation der Amidbindung energetisch günstiger ist als die trans-cis-Isomerisation der Azobenzolgruppe. Daher scheint eine Rotation um die Bindung zwischen der Amidgruppe und der Alkylkette als der dominante Mechanismus für die beobachteten Veränderungen der elektrischen Leitfähigkeit. Außer in dieser rastertunnelmikroskopischen Messung wurden keine weiteren Photoisomerisationsexperimente an derartigen Adsorbatschichten durchgeführt. Adsorbatschichten der beiden anderen in Abb. 10 dargestellten Substanzen wurden nach dem momentanen Kenntnisstand bisher noch nicht untersucht.

### 2.6.2 Azobenzol-Ether-Thiole

Die verwendeten Azobenzol-Ether-Alkylthiole sind in Abb. 11 dargestellt. trans-3-(4-(4-Hexylphenylazo)phenoxy)propan-1-Thiol (**6**) wurde entsprechend [105, 138] synthetisiert.

3-(4-(4-Phenylazo)phenoxy)propan-1-Thiol-(**5**)-Monoschichten auf polykristallinen Au-Oberflächen wurden mittels zykelvoltammetrischen Experimenten in 0.1 M NaClO<sub>4</sub> und Britton-Robinson-Puffer bei einem pH-Wert von 5 untersucht [147]. Dabei wurde ein Paar von Redoxpeaks gefunden. Durch Integration dieser Peaks wurde eine Oberflächenkonzentration der **5**-Moleküle von  $1.29 \cdot 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup> (für einen Zwei-Elektronen-

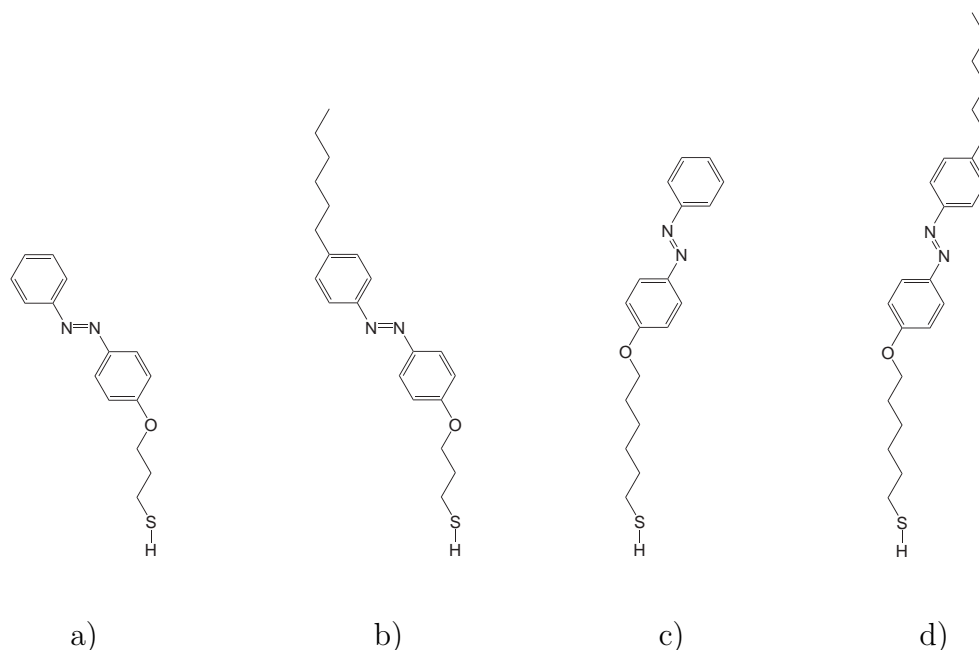


Abb. 11: a) trans-3-(4-(4-Phenylazo)phenoxy)propan-1-Thiol (**5**), b) trans-3-(4-(4-Hexylphenylazo)phenoxy)propan-1-Thiol (**6**), c) trans-6-(4-(4-Phenylazo)phenoxy)hexan-1-Thiol (**7**), d) trans-6-(4-(4-Hexylphenylazo)phenoxy)hexan-1-Thiol (**8**).

Transfer) bestimmt. In Monoschichten dieser Substanz auf Ag-Kolloiden konnten die Photoisomerisationsreaktionen der Azobenzolgruppen mittels UV-Vis-Absorptionsspektroskopie nachgewiesen werden [14]. Außerdem wurden SERS-Untersuchungen von **5**-Monoschichten auf geätzten Ag-Oberflächen sowie von sandwichartigen Substraten durchgeführt [148]. Diese bestanden aus Ag- bzw. Au-Filmen auf Glas, welche mit einer **5**-Monoschicht beschichtet wurden, auf die anschließend chemisch ein Silberspiegel abgeschieden wurde. Die zur Anregung der Raman-Streuung verwendete Strahlung besaß eine Wellenlänge von  $\lambda_{\text{ex}} = 1064.0 \text{ nm}$  und eine Leistung von  $P_{\text{ex}} = 231 \text{ mW}$ .

Auch **6**-SAMs auf Au-Filmen auf Glas wurden mittels elektrochemischen Messungen in Phosphatpuffer bei einem pH-Wert von 5.2 untersucht. Dabei konnte nur die Umladung der elektrochemischen Doppelschicht beobachtet werden [161]. Daneben wurde der dynamische Kontaktwinkel dieser Monoschichten als  $\text{ca. } 107 \pm 1^\circ$  bestimmt [161]. Die Untersuchung der Orientierung der molekularen Gruppen in den Monoschichten erfolgte durch IRRAS [144, 161].

6-(4-(4-Phenylazo)phenoxy)hexan-1-Thiol-(**7**)-Monoschichten wurden analog zu den **5**-Schichten mittels zykelvoltammetrischen Messungen untersucht [147]. Dabei wurde ein Paar von Redoxpeaks beobachtet. Die Oberflächenkonzentration betrug  $1.72 \cdot 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$  (unter Annahme eines Zwei-Elektronen-Transfers) und die Auswertung der Reaktionskinetik ergab Transferkoeffizienten von  $\alpha = 0.74$  bzw.  $(1 - \alpha) = 0.98$  sowie eine Standardgeschwindigkeitskonstante des Elektronentransfers von  $12.6 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ .

Daneben wurden analoge SERS-Experimente wie für die **5**-Monoschichten durchgeführt [148]. Untersuchungen der lateralen Struktur von **7**-Monoschichten auf Au-Filmen auf Glimmer erfolgten mittels Rasterkraftmikroskopie [134, 135]. Dabei wurde eine Einheitszelle mit Gitterkonstanten von  $a = 6.1 \pm 0.4 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.9 \pm 0.4 \text{ \AA}$  und einem Winkel von  $\gamma = 89.9 \pm 3.3^\circ$  sowie zwei Arten von Domänen, die als "Herring-Bone" bzw. "Sandwich Herring-Bone" bezeichnet wurden, mit Ausdehnungen von 10 – 20 nm beobachtet. Es sind keine Untersuchungen von 6-(4-(4-Hexylphenylazo)phenoxy)hexan-1-Thiol-(**8**)-Monoschichten bekannt.

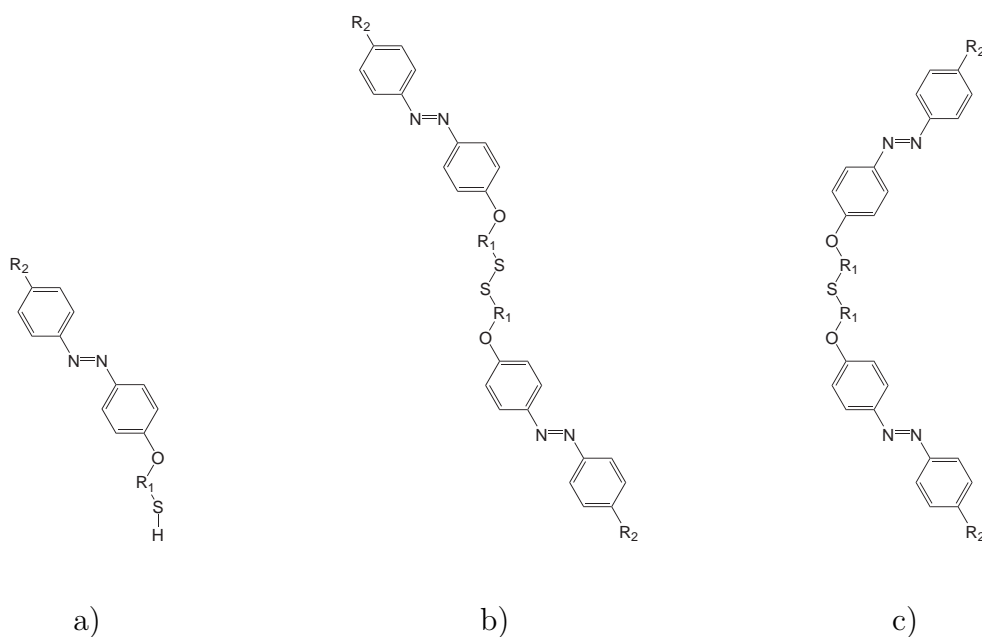


Abb. 12: Azobenzolhaltige Ether: a) Thiol, b) Disulfid, c) Sulfid.

Die beschriebenen Verbindungen wiesen teilweise Verunreinigungen durch die entsprechenden Disulfide bzw. Sulfide auf [165, 166] (s. Abb. 12 sowie Abs. 2.3.2). In einigen Fällen lagen die Substanzen nahezu vollständig als Disulfide vor. Die Verunreinigungen durch Sulfide waren im allgemeinen gering, konnten allerdings nicht vollständig ausgeschlossen werden.

### 2.6.3 Gemischte Monoschichten

Neben den reinen Adsorbatschichten wurden auch gemischte Monoschichten der azobenzolhaltigen Substanzen mit unterschiedlichen *n*-Alkylthiolen sowie bei den azobenzolhaltigen Amiden auch mit *N*-Acetylcysteamin präpariert und untersucht. Diese Spacermoleküle sind in Abb. 13 dargestellt. Gemischte Monoschichten mit azobenzolhaltigen Thiolen wurden bisher relativ selten untersucht. Zwei derartige Experimente wurden bereits bei der Diskussion der **1**-Monoschichten dargestellt [20, 126]. In einem weiteren wurden gemischte Monoschichten von drei azobenzolhaltigen Ethern mit verschiedenen

Spacermolekülen auf Au-Filmen auf Glas mittels UV-Vis-Spektroskopie und Oberflächenplasmonenresonanzmessungen untersucht [17]. Dabei konnten die photoinduzierten trans-cis- bzw. cis-trans-Isomerisationsreaktionen der Azobenzolgruppen in den Adsorbatschichten nachgewiesen werden.

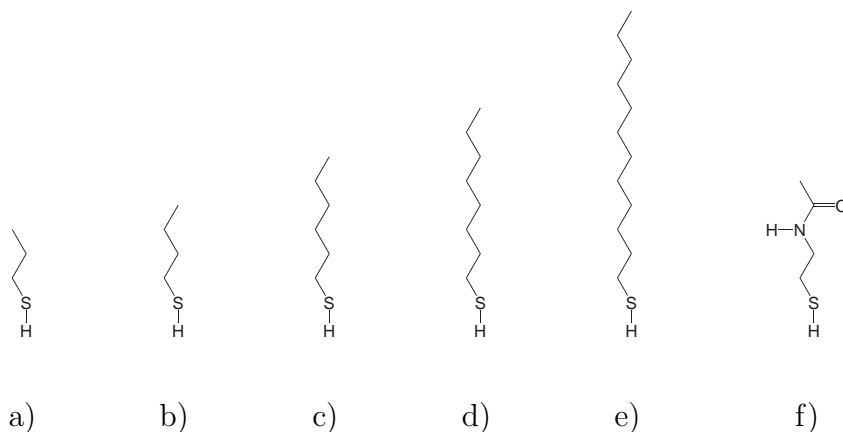


Abb. 13: a) *n*-Propanthiol, b) *n*-Butanthiol, c) *n*-Hexanthiol, d) *n*-Octanthiol, e) *n*-Dodecanthiol, f) *N*-Acetylcysteamine.

#### 2.6.4 Triazatriangulenderivate

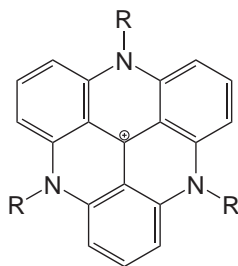


Abb. 14: Triazatriangulenkation.

Die Substanzklasse der Triazatriangulene (Abb. 14) wurde erstmals von B. W. Laursen und F. C. Krebs synthetisiert [23]. Weitere Untersuchungen erfolgten in der Arbeitsgruppe von J. Lacour [167–171]. Bei diesen Verbindungen handelt es sich um hochstabile Carbokationen, die an den Stickstoffatomen sowie am zentralen Kohlenstoffatom derivatisiert werden können. Die Anbindung von funktionellen Gruppen an das zentrale Kohlenstoffatom erfolgt über eine Trimethylsilyl-(TMS)-geschützte Dreifachbindung. Diese wird mittels einer Base wie KOH in situ entschützt und reagiert dann als Anion mit dem Kation.

Es wurden vier Derivate untersucht, welche in Abb. 15 dargestellt sind. Die Substanz **9** lag als Tetrafluoroboratsalz vor. Ihre Synthese wurde in [23] publiziert. **10**, **11** und **12** sind nicht aus der Literatur bekannt. Weiterhin wurden bisher auch keine Untersuchungen von Adsorbatschichten von Triazatriangulenderivaten veröffentlicht.

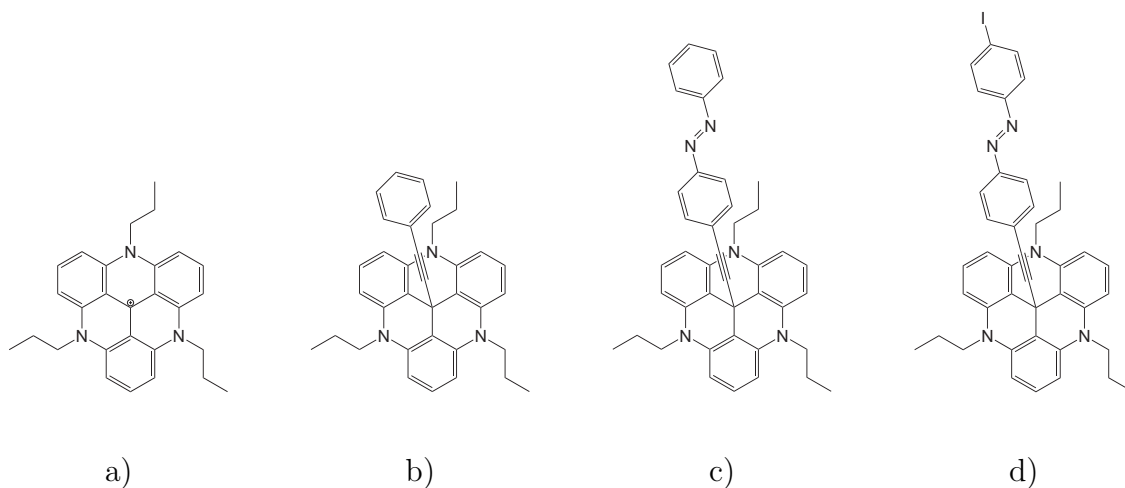


Abb. 15: a) 4,8,12-tri-*n*-Propyl-4,8,12-Triazatriangulene (**9**), b) 1-Phenylethynyl-4,8,12-tri-*n*-propyl-4,8,12-Triazatriangulene (**10**), c) trans-1-((4-(Phenyldiazenyl)phenyl)ethynyl)-4,8,12-tri-*n*-propyl-4,8,12-Triazatriangulene (**11**), d) trans-1-((4-((4-Iodphenyl)diazenyl)phenyl)ethynyl)-4,8,12-tri-*n*-propyl-4,8,12-Triazatriangulene (**12**).

## 3 Untersuchungsmethoden

### 3.1 Zyklische Voltammetrie

Voltammetrie ist die Bezeichnung für elektrochemische Methoden, bei denen der durch eine elektrochemische Zelle fließende Strom als Funktion eines an eine Elektrode angelegten elektrischen Potentials gemessen wird [65,69]. Die entsprechenden Strom-Spannungskurven werden als Voltammogramme bezeichnet. Voltammetrische Methoden werden verwendet, um Redox- sowie Adsorptionsprozesse zu untersuchen, und können Informationen über die Thermodynamik und Kinetik dieser Reaktionen geben, allerdings ist es nicht möglich, direkte Informationen über die Struktur der elektrochemischen Grenzfläche zu erhalten.

Die voltammetrischen Methoden unterscheiden sich durch die Anregungssignale. Häufig werden lineare Spannungsänderungen, Dreiecksspannungen oder Rechtecksspannungen verwendet. Bei der zyklischen Voltammetrie wird die an die Elektrode angelegte Spannung zyklisch zwischen zwei Umkehrpotentialen variiert, das Anregungssignal stellt also eine Dreiecksspannung dar.

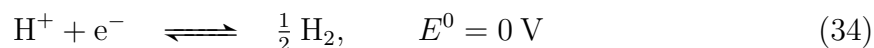
Meßaufbauten für voltammetrische Untersuchungen bestehen aus einer elektrochemischen Zelle, einem Potentiostaten und einem elektronischen Rechner, der über einen Analog-Digital-Wandler mit dem Potentiostaten verbunden ist. Durch den Potentiostaten werden die an die Elektrode angelegten Potentiale kontrolliert und die resultierenden Ströme gemessen, mit dem elektronischen Rechner erfolgt die Aufzeichnung, Darstellung und Analyse der Meßdaten.

Eine elektrochemische Zelle besteht aus einem chemisch inerten Material und enthält mindestens drei Elektroden, die sich in einen Elektrolyten befinden. Diese Elektroden werden als Arbeitselektrode, engl. Working Electrode (WE), Gegenelektrode bzw. Hilfelektrode, engl. Counter Electrode (CE), und Bezugs- bzw. Referenzelektrode, engl. Reference Electrode (RE), bezeichnet. Die untersuchten elektrochemischen Prozesse finden an der Arbeitselektrode statt, die Gegenelektrode ist notwendig, damit ein elektrischer Strom durch die elektrochemische Zelle fließen kann, und die Bezugselektrode wird verwendet, um das Potential der Arbeitselektrode relativ zu dem Potential einer bekannten elektrochemischen Halbzellenreaktion bestimmen zu können.

Da das Potential der Referenzelektrode konstant bleiben soll, muß ihr elektrischer Widerstand sehr groß sein. Um Kontaminationen des Elektrolyten bzw. der Elektroden in der elektrochemischen Zelle zu vermeiden, kann die Referenzelektrode in einer separaten Zelle untergebracht werden, die über eine Salzbrücke und eine Luggin-Kapillare, die in möglichst geringer Entfernung von der Arbeitselektrode endet, mit der elektrochemischen Zelle verbunden ist. Da zwischen Arbeits- und Referenzelektrode kein Strom fließt, ist der Ohmsche Spannungsabfall zwischen den beiden Elektroden auf den Bereich zwischen der Salzbrücke und der Arbeitselektrode beschränkt. Ein Problem dabei ist, daß bei der Verwendung von verschiedenen Elektrolyten oder einem Elektrolyten mit unterschiedlichen Konzentrationen an der Luggin-Kapillare Diffusionspotentiale auftreten können.



Bei elektrochemischen Messungen muß eine lösungsmittelbasierte Potentialreferenz verwendet werden. Die Reduktion von Wasserstoffionen in wässriger Lösung stellt dabei die Standardreferenz dar und wird dementsprechend als Standard-Wasserstoff-Elektrode bezeichnet.



Die wichtigsten in wässrigen Lösungen verwendeten Bezugselektroden sind die gesättigte Kalomel-Elektrode (engl. Saturated Calomel Electrode, SCE) sowie die gesättigte Ag/AgCl-Elektrode. Die gesättigte Kalomel-Elektrode weist ein Standardreduktionspotential von 241 mV, die Ag/AgCl-Elektrode eines von 199 mV gegenüber der Standard-Wasserstoff-Elektrode auf.

## 3.2 Röntgenreflektivitätsmessungen

Röntgenbeugung ist eine wichtige Methode, um langreichweitige Ordnung in Festkörpern zu untersuchen [172–174]. Röntgenstrahlung kann nur in geringem Maße mit Materie wechselwirken und dringt daher relativ tief in Proben ein. Deshalb ist es möglich, durch Röntgenreflektivitätsmessungen gleichzeitig Informationen bezüglich einer Oberfläche sowie von darunterliegenden Strukturen zu erhalten. Daneben können Proben mittels Röntgenstrahlung in der Regel zerstörungsfrei untersucht werden. Da Absorption und Mehrfachstreuung von Röntgenstrahlung meistens vernachlässigt werden können, vereinfacht sich die mathematische Beschreibung der Röntgenbeugung deutlich und kann im Rahmen der kinematischen Streutheorie erfolgen. Außerdem sind die Wellenlängen von Röntgenstrahlung vergleichbar mit typischen Bindungsabständen von Atomen in Festkörpern. Daher können die Struktur der Einheitszelle sowie die Gitterkonstanten von Kristallen direkt bestimmt werden.

Wegen der schwachen Wechselwirkungen von Röntgenstrahlung mit Materie, den niedrigen Konzentrationen der Atome an Oberflächen und den verhältnismäßig geringen Intensitäten konventioneller Röntgenquellen sind für die Untersuchung der Struktur von kristallinen Oberflächen bzw. Adsorbatschichten extrem lange Meßzeiten oder die Benutzung von Synchrotronstrahlungsquellen notwendig. Diese besitzen im Vergleich zu klassischen Quellen eine um 6 – 8 Größenordnungen höhere Brillianz [174]. Weitere Eigenschaften von Synchrotronstrahlung sind, daß sie stark kollimiert und zum größten Teil in horizontaler Richtung linear polarisiert ist.

Bei Röntgenreflektivitätsmessungen wird die Intensität von an einer Oberfläche gestreuter Strahlung in spekulärer Richtung (00L) des reziproken Raums bestimmt. Die Untersuchungen erfolgen typischerweise vom kritischen Winkel für externe Totalreflektion  $\alpha_c = \sqrt{2\delta}$ . Dabei ist  $\delta$  die Dispersion<sup>2</sup>. Der Einfallswinkel  $\alpha$  bzw.  $\beta$

---

<sup>2</sup>Der komplexe Brechungsindex ist definiert durch  $\hat{n} = 1 - \delta + i\beta$ , wobei  $\delta$  die Dispersion und  $\beta$  die Absorption sind.

sind bei dieser Art von Messungen gleich und liegen in einer Ebene, so daß der Streuvektor  $\Delta \mathbf{q}$  senkrecht zur Oberfläche orientiert ist.

Die Amplitude einer an einem Kristall gestreuten elektromagnetischen Welle ist proportional zum Quadrat des Strukturfaktors, welcher die Summe der Streuamplituden aller Einheitszellen darstellt:

$$F(\mathbf{q}) = \sum_j f_j(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j} e^{-\frac{1}{2}\mathbf{q}^2 \langle \mathbf{u}_j^2 \rangle} \quad (35)$$

Dabei ist  $f_j(\mathbf{q})$  der atomare Streufaktor und  $\exp(-\frac{1}{2}\mathbf{q}^2 \langle \mathbf{u}_j^2 \rangle)$  der Debye-Waller-Faktor, durch den die Gitterschwingungen des Kristalls berücksichtigt werden.

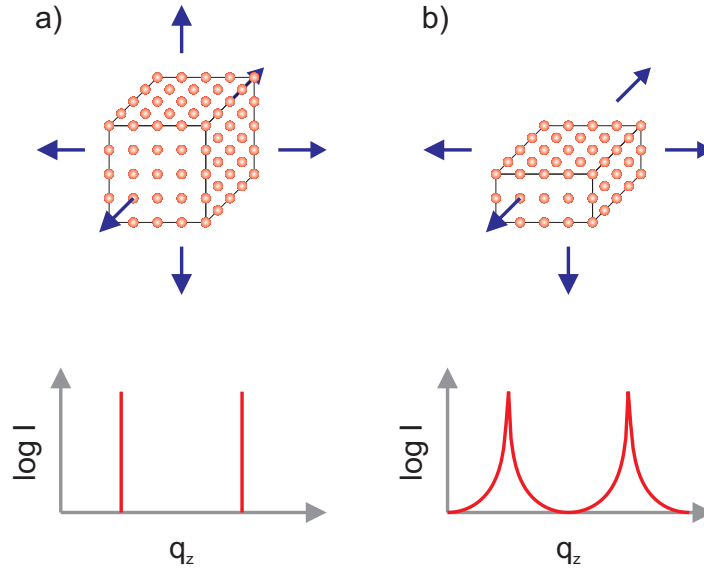


Abb. 16: Beugungserscheinungen a) für einen unendlichen Kristall und b) für einen in einer Ebene terminierten halbunendlichen Kristall.

Unter Vernachlässigung der Gitterschwingungen ergibt sich für die Intensität der an einem Kristall mit der Ausdehnung von  $N_1 \cdot N_2 \cdot N_3$  Einheitszellen und den Gitterkonstanten  $a_1$ ,  $a_2$  bzw.  $a_3$  gestreuten Strahlung:

$$\begin{aligned} I \propto |F(q_1, q_2, q_3)|^2 &= \left| \sum_{j_1=1}^{N_1} \sum_{j_2=1}^{N_2} \sum_{j_3=1}^{N_3} e^{i(q_1 a_1 j_1 + q_2 a_2 j_2 + q_3 a_3 j_3)} \right|^2 = \\ &= \frac{\sin^2(\frac{1}{2} N_1 q_1 a_1)}{\sin^2(\frac{1}{2} q_1 a_1)} \frac{\sin^2(\frac{1}{2} N_2 q_2 a_2)}{\sin^2(\frac{1}{2} q_2 a_2)} \frac{\sin^2(\frac{1}{2} N_3 q_3 a_3)}{\sin^2(\frac{1}{2} q_3 a_3)} \end{aligned} \quad (36)$$

Dabei werden Beugungsmaxima (Bragg-Peaks) an den Orten beobachtet, an denen die drei Laue-Bedingungen  $q_1 a_1 = 2\pi h$ ,  $q_2 a_2 = 2\pi k$  und  $q_3 a_3 = 2\pi l$  erfüllt sind. Im Grenzfall eines unendlich ausgedehnten Kristalls können die Bragg-Peaks durch  $\delta$ -Funktionen

beschrieben werden (Abb. 16). Bei endlichen Kristallen weisen die Bragg-Peaks eine bestimmte Breite, welche invers proportional zum Quadrat der Anzahl der Einheitszellen ist, sowie eine Intensität, die dazu direkt proportional ist, auf.

An der Oberfläche eines Kristalls müssen nur zwei der drei Laue-Bedingungen erfüllt werden (z. B.  $q_1 = 2\pi h$  und  $q_2 = 2\pi k$ ), weshalb sich in diesem Fall die Streuamplitude entlang  $q_3$  als

$$\begin{aligned} |F(\frac{2\pi h}{a_1}, \frac{2\pi l}{a_2}, q_3)|^2 &= N_1^2 N_2^2 \frac{\sin^2(\frac{1}{2} N_3 q_3 a_3)}{\sin^2(\frac{1}{2} q_3 a_3)} \\ &\rightarrow N_1^2 N_2^2 \frac{1}{2 \sin^2(\frac{1}{2} q_3 a_3)} \quad \text{da } N_3 \rightarrow \infty \quad \text{für } q_3 a_3 \neq 2\pi l \end{aligned} \quad (37)$$

ergibt.

Daher werden an einer kristallinen Oberfläche Beugungserscheinungen beobachtet, welche die Bragg-Peaks in  $q_3$ -Richtung verbinden und als Crystal Truncation Rods (CTRs) bezeichnet werden (Abb. 16). An den Bragg-Peaks wird die Beugung hauptsächlich durch das Substrat bewirkt und in dem Bereich zwischen zwei Bragg-Peaks (dem sogenannten anti-Bragg-Bereich) durch die Oberfläche. Die Intensität im anti-Bragg-Bereich ist proportional zur Anzahl der Elementarzellen der Oberfläche  $N_1^2 \cdot N_2^2$  und somit deutlich geringer als die Intensität an den Bragg-Peaks.

Adsorbatschichten von organischen Substanzen weisen normalerweise wesentlich niedrigere Elektronendichten als das metallische Substrat auf, wodurch eine Verringerung der Reflektivität im anti-Bragg-Bereich im Vergleich zu der reinen metallischen Oberfläche resultiert. Außerdem erfolgt die Interferenz der an dem Adsorbatfilm sowie an der Substratoberfläche gestreuten Strahlung. Daher ist der Reflektivität eine Oszillation überlagert, die als Kiessig-Fringes bezeichnet wird. Die Frequenz dieser Oszillation ist invers proportional zur Dicke der Adsorbatschicht. Bei Multischichtsystemen treten Mehrfachinterferenzen auf, wodurch eine Modulation der Kiessig-Fringes bewirkt wird. Durch die Untersuchung der spekulären Reflektivität von Adsorbatschichten auf Festkörperoberflächen ist es möglich, die Elektronendichteverteilung senkrecht zur Oberfläche der Probe zu bestimmen und somit Informationen über die vertikale Struktur des Substrats und der Adsorbatschicht zu erhalten. Dadurch können z. B. Rekonstruktionen bzw. Relaxationen der Oberfläche nachgewiesen werden. Dabei haben die Rauigkeit des Substrats sowie der Adsorbatschicht einen großen Einfluß auf die Form der Beugungserscheinungen [175]. Beispielsweise wird die Amplitude der Kiessig-Fringes durch Rauigkeiten der Oberfläche oder des Adsorbats stark gedämpft. Daher kann mit dieser Methode die strukturelle Beschaffenheit derartiger Proben charakterisiert werden.

### 3.3 Ellipsometrie

Bei ellipsometrischen Untersuchungen wird die Veränderung des Polarisationszustands von linear polarisiertem Licht bei der Reflexion an einer Oberfläche gemessen. Damit

ist es möglich, die Filmdicke einer Adsorbatschicht auf dieser Oberfläche zu bestimmen [176–178].

Wenn elektromagnetische Strahlung auf die Grenzfläche zweier optischer Medien mit unterschiedlichen Brechungsindizes  $n_1$  und  $n_2$  trifft, wird sie in Abhängigkeit von ihrem Einfallswinkel reflektiert bzw. gebrochen. Dabei ändern die parallel und senkrecht polarisierten Komponenten der Strahlung im allgemeinen ihre Amplitude und Phase. Im Fall der Reflexion werden diese Veränderungen des Polarisationszustands  $\rho$  durch den Quotienten der Fresnelschen Reflexionskoeffizienten  $r_p$  bzw.  $r_s$ <sup>3</sup> beschrieben:

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan \Psi e^{i\Delta} \quad (38)$$

Dabei sind  $\Psi$  und  $\Delta$  die sogenannten ellipsometrischen Parameter.  $\tan \Psi$  gibt den Quotienten des Betrags der beiden Reflexionskoeffizienten und  $\Delta$  die Änderung der Phasendifferenz zwischen der  $s$ - und der  $p$ -polarisierten Strahlung an.

Daneben werden die Veränderungen des Polarisationszustandes bei der Reflexion mit einem parametrisierten Modell berechnet. Die Anpassung an die experimentellen Daten erfolgt dabei durch Minimierung. Auf diese Weise können Modellparameter wie z. B. der komplexe Brechungsindex  $\hat{n}$  bzw. die komplexe dielektrische Funktion  $\hat{\epsilon}$  und die Filmdicke  $h$  einer Adsorbatschicht bestimmt werden. Bei der Untersuchung von Multischichtsystemen müssen Reflexion und Brechung an jeder der Grenzflächen berücksichtigt werden, so daß die optischen Parameter der Schichten iterativ berechnet werden müssen. Da die Gleichungen für  $s$ - bzw.  $p$ -Polarisation voneinander unabhängig sind, können durch Messung bei einer Wellenlänge und einem Einfallswinkel zwei optische Parameter bestimmt werden. Allerdings ist es aufgrund von Inhomogenitäten der Oberfläche nötig, die Messungen an mehreren Stellen der Oberfläche durchzuführen und die erhaltenen Werte zu mitteln.

Für dünne Schichten (z. B. selbstorganisierte Monoschichten) ist eine separate Bestimmung des Brechungsindex bzw. der Filmdicke praktisch nicht möglich [176]. Da allerdings das Produkt aus Brechungsindex und Schichtdicke konstant ist, kann unter der Voraussetzung, daß der Brechungsindex bekannt ist, die Dicke der Schichten bestimmt werden, wobei für auf atomarer Skala relativ ebene Proben Genauigkeiten von unterhalb 1 Å erzielt werden können [178].

---

<sup>3</sup>Die Fresnelschen Koeffizienten der  $s$ - bzw.  $p$ -polarisierten Komponenten von elektromagnetischer Strahlung für Reflexion bzw. Brechung sind:

$$\begin{aligned} r_s &= \frac{n_1 \cos \phi_1 - n_2 \cos \phi_2}{n_1 \cos \phi_1 + n_2 \cos \phi_2} & r_p &= \frac{n_2 \cos \phi_1 - n_1 \cos \phi_2}{n_2 \cos \phi_1 + n_1 \cos \phi_2} \\ b_s &= \frac{2n_1 \cos \phi_1}{n_1 \cos \phi_1 + n_2 \cos \phi_2} & b_p &= \frac{2n_1 \cos \phi_1}{n_2 \cos \phi_1 + n_1 \cos \phi_2} \end{aligned}$$

Dabei sind  $n_1$  bzw.  $n_2$  die Brechungsindizes der beiden optischen Medien und  $\phi_1$  bzw.  $\phi_2$  der Einfalls- und der Austrittswinkel der elektromagnetischen Strahlung.

### 3.4 Oberflächenplasmonenresonanzspektroskopie

Wenn Licht einer bestimmten Wellenlänge auf eine metallische Oberfläche trifft, können dort durch Absorption von Photonen durch freie Elektronen Oberflächenplasmonen angeregt werden, was sich in einer Abnahme der Reflektivität der Probe bei dieser Wellenlänge äußert. Eine weitere Voraussetzung für die Anregung von Oberflächenplasmonen ist, daß die einfallende Strahlung einen geeigneten Impuls aufweisen muß. Da Oberflächenplasmonen als quasizweidimensionale kollektive Schwingungen des Elektronengases nur eine Impulskomponente in Richtung der Oberfläche besitzen, kann ein Impulsübertrag ausschließlich durch *p*-polarisiertes Licht erfolgen. Die Komponenten des Impulses hängen von dem Einfallswinkel des Lichts ab. Deshalb können die Resonanzbedingungen entweder bei einer bestimmten Wellenlänge durch Variation des Einfallswinkels oder bei einem bestimmten Einfallswinkel durch Variation der Wellenlänge erfüllt werden. Bei Messungen, bei denen der Einfallswinkel geändert wird, beträgt die minimale Winkelauflösung ca.  $0.001^\circ$ , so daß Verschiebungen der Resonanz um ungefähr 0.6 nm detektiert werden können. Geeignete Substrate für die Untersuchung von Oberflächenplasmonenresonanz müssen freie Leitungsbandelektronen aufweisen, daher werden häufig Kupfer, Silber, Gold, Natrium, Aluminium oder Indium verwendet.

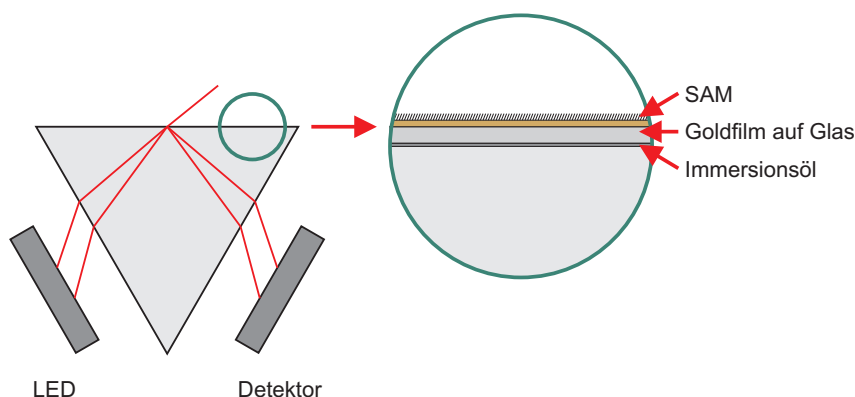


Abb. 17: Kretschmann-Aufbau.

Ein in vielen Experimenten genutzter Versuchsaufbau ist der sogenannte Kretschmann-Aufbau [179] (Abb. 17). Dieser besteht prinzipiell aus einem Prisma, das auf einer Oberfläche mit einem dünnen metallischen Film beschichtet ist. In dem Fall, daß Licht unter einem größeren Winkel als dem kritischen Winkel der Totalreflektion durch das Prisma auf die Oberfläche des Films fällt, dringt ein elektrisches Feld in das Metall ein, dessen Amplitude exponentiell mit dem Abstand von der Oberfläche abfällt. Dieses Feld wird als evaneszentes Feld bezeichnet. Typische Eindringtiefen des evaneszenten Feldes in das Metall betragen etwa 300 nm. Wenn die Schichtdicke des Films geringer ist als die Eindringtiefe des evaneszenten Feldes, kann sich das elektrische Feld durch das Substrat fortsetzen und an der anderen Oberfläche wiederum Plasmonen anregen. Für Gold beträgt die optimale Schichtdicke ungefähr 50 nm, da sich die Resonanz bei

geringeren Dicken verbreitert und bei größeren Schichtdicken geringer wird. Die Oberflächenplasmonenresonanz hängt somit zusätzlich von dem Brechungsindex des Mediums an der äußeren Oberfläche des metallischen Films ab. Durch Veränderung der Zusammensetzung dieses Mediums verändert sich im allgemeinen auch dessen Brechungsindex. Der Brechungsindex und die Schichtdicke des Mediums können durch Anpassung eines parametrisierten Modells der Fresnelschen Reflektivität der Probe an die experimentelle Reflektivität durch Minimierung bestimmt werden. Da auch für sehr dünne Adsorbatschichten relativ große Verschiebungen der Plasmonenresonanz beobachtet werden können<sup>4</sup>, ist es möglich, Veränderungen der Schichtdicke im Submonolagenbereich zu detektieren. Oberflächenplasmonenresonanzmessungen können daher zum Beispiel zur Untersuchung von Adsorptionsprozessen verwendet werden. Bisherige Anwendungen der Oberflächenplasmonenresonanzspektroskopie erfolgten hauptsächlich bei der Untersuchung von dünnen Schichten wie z. B. selbstorganisierten Monoschichten [180,181] sowie von Biomolekülen [182,183]. Ein Nachteil dieser Methode ist, daß der Resonanzwinkel äußerst stark von der Temperatur abhängt, weshalb die Temperatur in dem Meßaufbau sehr präzise stabilisiert werden muß (z. B. durch Verwendung von Peltier-Elementen).

### 3.5 Oberflächenverstärkte Raman-Streuung

Als Methode der Schwingungsspektroskopie kann Raman-Streuung<sup>5</sup> verwendet werden, um die molekulare Struktur von Adsorbaten auf Oberflächen zu untersuchen, wobei eine qualitative Bestimmung der chemischen Bindungen zwischen den Adsorbatmolekülen und der Substratoberfläche sowie der Konformation und Orientierung der Adsorbatmoleküle möglich ist. Außerdem können mittels Raman-Spektroskopie unter elektrochemischen Bedingungen Adsorptionsprozesse direkt untersucht werden [184].

Der wesentliche Nachteil von Raman-Spektroskopie ist der äußerst geringe differentielle Streuquerschnitt von  $d\sigma/d\omega \leq 10^{-29} \text{ cm}^2/\text{sr}$  [185]. Allerdings kann die Intensität von Raman-gestreuten Licht durch resonante Effekte sowie durch Wechselwirkungen an den Oberflächen um mehrere Größenordnungen verstärkt werden (sog. Surface-Enhancement) [184–187].

#### 3.5.1 Raman-Streuung

Wenn elektromagnetische Strahlung mit Materie wechselwirkt, so kann neben der Absorption und Emission auch elastische (Rayleigh-Streuung) oder inelastische Streuung (Raman-Streuung) erfolgen. Die Raman-Streuung ist ein zweistufiger Prozeß, bei dem zunächst ein Elektron in einem Molekül oder einem kristallinen Festkörper durch ein Photon angeregt wird und in einen virtuellen Zustand übergeht, um anschließend unter

<sup>4</sup>Für einen 26.8 Å dicken Langmuir-Blodgett-Film von  $n\text{-CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{18}\text{-COO}^-$  auf einer Ag-Oberfläche wurde bei einer Wellenlänge von 441.6 nm eine Verschiebung der Oberflächenplasmonenresonanz um 0.95° im Vergleich zu der reinen Substratoberfläche nachgewiesen [180].

<sup>5</sup>Theoretische Vorhersage des Raman-Effekts durch A. Smekal (1925), Entdeckung durch C. V. Raman (1928).

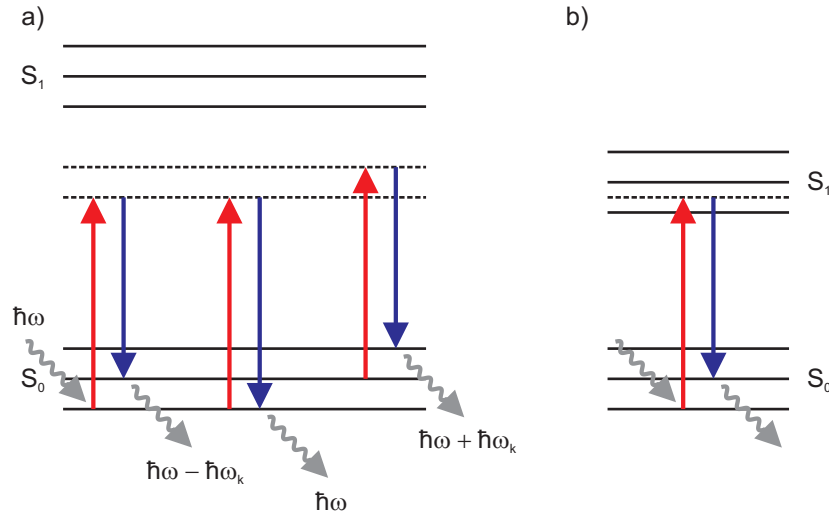


Abb. 18: a) Raman-Effekt (von links nach rechts: Stokes-Prozeß, Rayleigh-Prozeß, Anti-Stokes-Prozeß), b) Resonanz-Raman-Effekt.

Emission eines Photons in einen anderen Zustand als den Ausgangszustand zu gelangen (Abb. 18). Handelt es sich bei der streuenden Substanz um ein Molekül, so verändert sich dabei dessen Schwingungs- und Rotationsenergie, handelt es sich um einen Kristall, so erfolgt dabei die Anregung einer Gitterschwingung (Phonon), die Veränderung der elektronischen Struktur (durch Bildung eines Elektron-Loch-Paars oder eines Exzitons), die Spinanregung (Bildung eines Magnons) oder die Bildung eines gekoppelten Zustands (Polaron, Soliton oder Polariton). Bei einem Stokes-Prozeß geht das Molekül effektiv in einen angeregten Zustand über, so daß das emittierte Photon energieärmer als das einfallende Photon ist, bei einem Anti-Stokes-Prozeß geht das Molekül in einen Zustand mit einer geringeren Energie als dem Ausgangszustand über, so daß das emittierte Photon energiereicher als das einfallende Photon ist. Raman-Prozesse erfolgen typischerweise auf einer Zeitskala von  $10^{-12}$  s.

Elektromagnetische Strahlung mit der Frequenz  $\omega$  induziert in dem Molekül ein Dipolmoment  $\boldsymbol{\mu}(t)$ , das proportional zur elektrischen Feldstärke ist und sich einem vorhandenen Dipolmoment  $\boldsymbol{\mu}_0(t)$  überlagert:

$$\boldsymbol{\mu}(t) = \hat{\alpha} \mathbf{E}(t) \quad (39)$$

Die Polarisierbarkeit des Moleküls  $\hat{\alpha}$  ist ein symmetrischer Tensor mit sechs unabhängigen Elementen ( $\hat{\alpha}_{12} = \hat{\alpha}_{21}$ ,  $\hat{\alpha}_{23} = \hat{\alpha}_{32}$ ,  $\hat{\alpha}_{31} = \hat{\alpha}_{13}$ ). Ihre Komponenten hängen von den Normalkoordinaten der Atomkerne ab und können in Taylor-Reihen entwickelt werden:

$$\hat{\alpha}_{ij}(q_k) = \hat{\alpha}_{ij}(0) + \sum_{k=1}^N \left( \frac{\partial \hat{\alpha}_{ij}}{\partial q_k} \right)_0 q_k + \dots \quad (40)$$

Dabei gibt  $N$  die Anzahl der Normalschwingungen des Moleküls an.

Die Oszillationen der Atome in dem Molekül können für kleine Schwingungsamplituden durch eine harmonische Näherung beschrieben werden ( $q_k(t) = q_{k,0} \cos(\omega_k t)$ ). Unter diesen Voraussetzungen folgt:

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\mu}(t) &= \hat{\alpha}_{ij}(0) \mathbf{E}_0 \cos(\omega t) + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \left( \frac{\partial \hat{\alpha}_{ij}}{\partial q_k} \right)_0 q_{k,0} \mathbf{E}_0 [\cos((\omega - \omega_k)t + \delta_k) + \cos((\omega + \omega_k)t + \delta_k)] = \quad (41) \\ &= \underbrace{\boldsymbol{\mu}(\omega t)}_{\text{Rayleigh}} + \underbrace{\boldsymbol{\mu}((\omega - \omega_k)t)}_{\text{Stokes}} + \underbrace{\boldsymbol{\mu}((\omega + \omega_k)t)}_{\text{Anti-Stokes}} \quad (42) \end{aligned}$$

Eine Schwingung ist also genau dann Raman-aktiv, wenn sich in ihrem Verlauf die Polarisierbarkeit des Moleküls verändert ( $\partial \hat{\alpha}_{ij} / \partial q_k \neq 0$ ).

Die Energien, bei denen Raman-verschobene Spektrallinien beobachtet werden, können mit diesem klassischen Modell sehr gut erklärt werden, allerdings ist zur Beschreibung der relativen Intensitäten eine quantenmechanische Behandlung erforderlich. Bei Raumtemperatur befinden sich die meisten Moleküle entsprechend der Boltzmann-Verteilung in ihrem energetischen Grundzustand. Daher ist die Wahrscheinlichkeit für Stokes-Prozesse deutlich größer als für Anti-Stokes-Prozesse, da diese nicht aus dem Grundzustand erfolgen können. Das Verhältnis der Intensitäten  $I_{\text{Anti-Stokes}} / I_{\text{Stokes}}$  beträgt bei Normalbedingungen  $\approx 0.007$ . Aus diesem Grund wird in den meisten Experimenten nur der Stokes-gestreuete Anteil untersucht.

### 3.5.2 Resonante Raman-Streuung

Zur Anregung von Raman-Streuung wird meistens Licht im sichtbaren Spektralbereich oder im nahen Infrarot verwendet. Bei den entsprechenden Energien können viele Substanzen keine erlaubten elektronischen Anregungen eingehen. Falls dieses jedoch möglich ist, und ein Übergang eines Elektrons in den Bereich eines molekularen Energieniveaus erfolgt (Abb. 18b), resultiert wegen der im Vergleich zu virtuellen Zuständen deutlich größeren Lebensdauer des angeregten Zustands eine Verstärkung der Raman-Streuung um bis zu sechs Größenordnungen. Dieser Effekt wird als resonante Raman-Streuung bezeichnet. Durch die resonante Anregung von Raman-Streuung können Proben mit äußerst geringen Konzentrationen wie z. B. Adsorbatschichten untersucht werden. Allerdings ist dieser Effekt nicht oberflächenspezifisch. Resonanz-Raman-Spektren sind häufig einfacher zu interpretieren als normale Raman-Spektren, da nicht sämtliche Schwingungsmoden resonant verstärkt werden müssen.

### 3.5.3 SERS-Effekt

Die Verstärkung von Raman-Streuung an Oberflächen (engl. Surface Enhanced Raman Scattering, SERS) wurde erstmalig von M. Fleischmann et al. [188] im Jahr 1974 beobachtet. D. L. Jeanmaire und R. P. Van Duyne [189] sowie M. G. Albrecht und



H. Creighton [190] konnten 1977 für auf einer rauhen Ag-Elektrode adsorbiertes Pyridin Verstärkungen des differentiellen Streuquerschnitts im Vergleich zur gelösten Substanz um fünf bis sechs Größenordnungen nachweisen. Für bestimmte Adsorbate auf Ag-Nanopartikeln wurden unter besonderen Bedingungen sogar Verstärkungen von bis zu 14 Größenordnungen erreicht, so daß die Spektroskopie von einzelnen Molekülen mittels SERS prinzipiell möglich ist (K. Kneipp et al. [191] und S. Nie et al. [192] (1997)). Die wichtigste Voraussetzung für das Auftreten von SERS ist die Oberflächenmorphologie des Substrats. Nur für Oberflächen, die eine Rauigkeit auf der Skala von ca. 5–200 nm aufweisen, ergeben sich Verstärkungen der Raman-Intensität. Derartige Oberflächen können beispielsweise durch (elektro)chemische Ätzprozesse, elektrochemische Abscheidung, Aufdampfen, Sputtern oder mittels Nanolithographie hergestellt werden. Außerdem werden häufig Kolloide als Substrate verwendet. Bisher wurde der SERS-Effekt nur bei wenigen Metallen beobachtet. Diese sind insbesondere Ag, Au und Cu, für die sich Verstärkungen von bis zu sechs Größenordnungen ergeben, aber auch die Alkalimetalle sowie Pt, Ru, Rh, Pd, Fe, Co oder Ni, für welche die Verstärkungen typischerweise deutlich geringer sind und zwischen einer und maximal vier Größenordnungen betragen.

SERS wird für viele verschiedene Arten von Adsorbatmolekülen beobachtet, allerdings mit zum Teil deutlich unterschiedlichen Verstärkungsfaktoren. Für Substanzen, die sich in direktem Kontakt mit der Substratoberfläche befinden (insbesondere chemisch gebundene Adsorbate), werden dabei die größten Verstärkungen festgestellt. Daneben existiert auch ein schwächerer langreichweitiger Anteil der Verstärkung (im Bereich von wenigen 10 nm). Bei elektrochemischen SERS-Messungen hängen die Energien und Intensitäten der Spektrallinien stark von dem Elektrodenpotential ab. So kann z. B. die SERS-Aktivität bei hinreichend negativen Potentialen auch vollständig und irreversibel verschwinden. SERS-Spektren von rauhen Proben sind vollständig depolarisiert. Nur bei der Untersuchung von einzelnen Nanopartikeln können Polarisierungseffekte nachgewiesen werden. In SERS-Spektren treten keine Obertöne oder Kombinationsschwingungen auf. Außerdem sind die Auswahlregeln relaxiert, so daß häufig auch normalerweise verbotene Raman-Schwingungen beobachtet werden können. Es existiert ein kontinuierlicher Anteil der Verstärkung, welcher durch die inelastische Anregung von Elektron-Loch-Paaren in *s*- bzw. *p*-Niveaus der metallischen Substrate und ihre anschließende Rekombination verursacht wird. Weiterhin wird in SERS-Spektren eine starke Dämpfung der Fluoreszenz festgestellt.

### 3.5.4 Mechanismen des SERS-Effekts

Der differentielle Streuquerschnitt der Raman-Streuung hängt von dem an der Probenoberfläche wirkenden elektrischen Feld sowie von der Polarisierbarkeit der Substanz ab. Dementsprechend werden zwei Mechanismen diskutiert, die von diesen Parametern abhängen und gemeinsam zur Verstärkung des Raman-gestreuten Lichts an Oberflächen beitragen. Diese sind der elektromagnetische (EM) [193–198] und der chemische bzw.

engl. Charge-Transfer-(CT)-Verstärkungseffekt [199–201]. Allerdings sind diese Verstärkungsmechanismen wegen der komplexen Einflüsse der Oberflächenmorphologie sowie der Vielzahl von möglichen Wechselwirkungen zwischen dem Substrat und den Adsorbatmolekülen theoretisch nicht vollständig verstanden.

Die elektromagnetische Verstärkung wird im wesentlichen durch Oberflächenplasmonenresonanz hervorgerufen. Dabei werden durch die einfallende elektromagnetische Strahlung lokalisierte Plasmonen in der Oberfläche des metallischen Substrats angeregt und somit eine Polarisierung der Oberfläche bewirkt, durch welche wiederum starke lokale elektromagnetische Felder induziert werden. Diese Felder verstärken die Intensität der einfallenden elektromagnetischen Strahlung proportional zum Quadrat ihrer Amplitude. Die auf diese Weise verstärkte Strahlung wird an den Adsorbatmolekülen Raman-gestreut. Da durch das lokale elektromagnetische Feld nicht nur die einfallende, sondern auch die gestreute Strahlung verstärkt werden, ergibt sich als gesamte Verstärkung der Intensität der SERS-gestreuten Strahlung:

$$I_{\text{SERS}} \propto |\hat{\alpha}_r|^2 g^2 g'^2 I_0 \quad (43)$$

Dabei ist  $\hat{\alpha}_r$  eine für die Beschreibung der Polarisierbarkeit des streuenden Systems geeignete Kombination von Komponenten des Polarisierbarkeitstensors. Sie enthält neben Beiträgen der Moleküle auch solche des Substrats und unterscheidet sich daher von derjenigen der freien Moleküle. Desweiteren ist  $g$  der Verstärkungsfaktor der einfallenden Strahlung und  $g'$  derjenige der Raman-gestreuten Strahlung.

Die Frequenz, an der die Oberflächenplasmonenresonanz erfolgt, hängt von der geometrischen und elektronischen Struktur der streuenden Substrat-Adsorbat-Komplexe ab. Dieses erklärt, warum die Rauigkeit des Substrats eine grundlegende Voraussetzung für das Auftreten von SERS ist. Die Größe der streuenden Strukturen wird dabei einerseits von der Frequenz der anregenden Strahlung und andererseits von der Größe der Adsorbatmoleküle begrenzt. Außerdem macht diese Abhängigkeit deutlich, weshalb SERS nur bei Metallen, die freie Elektronen im Leitungsband aufweisen, beobachtet werden kann. Die elektromagnetische Verstärkung ist wegen der im metallischen Substrat induzierten Felder langreichweitig. Es handelt sich dabei allerdings um ein Phänomen des optischen Nahfeldes, wodurch auch die in SERS-Spektren beobachtete Relaxation der Dipol-Auswahlregeln begründet werden kann. Der elektromagnetische Verstärkungsmechanismus stellt in den meisten Fällen den größten Anteil der gesamten SERS-Verstärkungen dar.

Die chemische Verstärkung wird durch die resonante Verstärkung der Raman-Streuung infolge eines photoinduzierten Ladungstransfers zwischen dem metallischen Substrat und den Adsorbatmolekülen bewirkt. Dabei wird durch die einfallende elektromagnetische Strahlung ein Elektron-Loch-Paar in dem Substrat erzeugt. Wenn die Energie der Strahlung groß genug ist, um ein elektronisches Niveau eines Adsorbatmoleküles anzuregen,

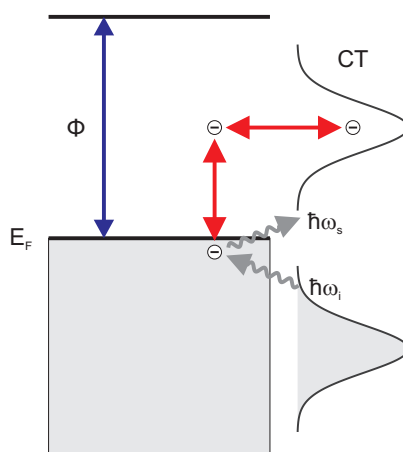


Abb. 19: Charge-Transfer-Mechanismus.

kann der Übergang eines Elektrons zwischen dem Substrat und dem Adsorbatmolekül erfolgen. Die Richtung dieses Ladungstransfers hängt von der Art des Adsorbatmoleküls ab. Falls das Elektron in das Adsorbatmolekül übergeht (Abb. 19), entsteht ein negativ geladenes Adsorbatmolekül (sog. Charge-Transfer-Komplex). Bei der anschließenden Rekombination des Elektrons mit dem Loch wird ein Raman-gestreutes Photon emittiert, und das Adsorbatmolekül verbleibt in einem angeregten Schwingungszustand.

Dieser Verstärkungsmechanismus hängt von der Energie der anregenden elektromagnetischen Strahlung, der Fermi-Energie des Metalls<sup>6</sup> sowie von der Breite des angeregten elektronischen Zustands des Adsorbatmoleküls ab. Wenn die Energie der elektromagnetischen Strahlung der Energiedifferenz zwischen dem Fermi-Niveau und dem Energieniveau des Adsorbatmoleküls entspricht, erfolgt der Ladungstransfer in Resonanz, so daß die SERS-Intensität ein Maximum erreicht. Wenn sich die Energie der Strahlung allerdings davon geringfügig unterscheidet, wird die Resonanzbedingung nicht mehr erfüllt, weshalb deutlich geringere SERS-Intensitäten festgestellt werden. Bei elektrochemischen Experimenten kann die Fermi-Energie der Elektrode durch Änderung des Elektrodenpotentials verschoben werden, so daß auf diese Weise Resonanz bewirkt wird. Daher ist es möglich, die Intensität der Raman-gestreuten Strahlung bei konstanter Intensität der anregenden Strahlung zu kontrollieren. Außerdem erklärt der chemische Verstärkungsmechanismus den kurzreichweitigen Anteil des SERS-Effekt.

<sup>6</sup>Die Lebensdauern von Anregungen aus Zuständen im Bereich der Fermi-Energie sind besonders groß. Daher tragen diese stärker zur chemischen Verstärkung der Raman-Streuung bei als solche, die über Zustände deutlich unterhalb der Fermi-Energie erfolgen [200].

### 3.5.5 Gap-Mode-SERS

Mittels Gap-Mode-SERS können Raman-Spektren von Adsorbatschichten auf atomar ebenen Substraten erhalten werden. Dafür wird auf die Oberflächen von derartigen Proben ein metallischer Film aufgebracht (z. B. durch Physisorption von Goldkolloidpartikeln (s. Abb. 20)). Es wird angenommen, daß die Verstärkung im wesentlichen auf dem elektromagnetischen Verstärkungsmechanismus basiert. Bei Modellrechnungen, in denen ausschließlich elektromagnetische Verstärkungen berücksichtigt wurden [202,203], wurden in dem Bereich zwischen zwei metallischen Nanopartikeln (mit Durchmessern von 60 nm), die sich in einem sehr geringen Abstand voneinander befanden, extrem große Verstärkungen des elektrischen Feldes erhalten. Diese hingen stark von dem Abstand der beiden Partikel ab. Nur für Abstände im Bereich von 1–2 nm wurden maximale Verstärkungen festgestellt. Die daraus resultierenden Vergrößerungen des differentiellen Raman-Streuquerschnitts betrugen zum Beispiel für zwei Ag-Partikel in einem Abstand von 1 nm bis zu elf Größenordnungen. Für die Gap-Mode-SERS-Verstärkungen zwischen einer metallischen Oberfläche und einem Adsorbatfilm aus metallischen Nanopartikeln wird ein ähnlicher Wirkungsmechanismus angenommen, allerdings wurden dabei meistens geringere Verstärkungen beobachtet [128, 145, 148, 151].

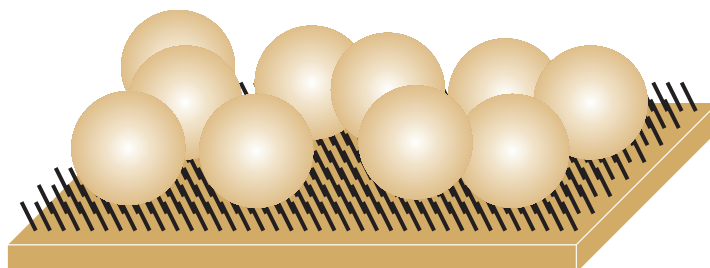


Abb. 20: Schematische Darstellung einer Gap-Mode-SERS-Probe.

Die Untersuchung von auf atomarer Skala ebenen Proben mittels SERS konnte bisher nur durch die Kopplung von Oberflächenplasmonen durch ein auf der Probe liegendes, mit einem rauen metallischen Film beschichtetes Prisma [204] oder mittels Tip-Enhanced-Raman-Spektroskopie (TERS) [205] erfolgen. Die Tip-Enhanced-Raman-Spektroskopie kombiniert Rastertunnelmikroskopie mit Raman-Spektroskopie und stellt somit eine sehr interessante Untersuchungsmethode dar, mit der es möglich ist, gleichzeitig topographische Informationen auf mikroskopischer Skala und entsprechende spektroskopische Daten zu erhalten. Dabei wird eine STM-Spitze bis auf einen Abstand von etwa 1 nm zur Probe angenähert und diese anschließend mit Licht bestrahlt. Die Verstärkung erfolgt wie bei Gap-Mode-SERS hauptsächlich durch den elektromagnetischen Verstärkungsmechanismus. Bei derartigen Experimenten wurden typischerweise relativ geringe Verstärkungsfaktoren zwischen  $\gg 1$  und  $< 100$  festgestellt.

### 3.5.6 Bestimmung der Orientierung von Molekülen in Adsorbatschichten mittels SERS

Die Schwingungseigenschaften von Substanzen auf Oberflächen unterscheiden sich häufig deutlich von denen in der Volumenprobe, was durch eine Veränderung der Struktur der Moleküle durch Wechselwirkungen mit dem Substrat oder durch intermolekulare Wechselwirkungen in den Adsorbatschichten verursacht werden kann.

Oberflächenauswahlregeln resultieren aus der kohärenten Überlagerung der elektromagnetischen Felder der einfallenden und der gestreuten Strahlung an einer Oberfläche. In dem Fall eines idealisierten punktförmigen Moleküls ergeben sich die Intensitäten der Raman-gestreuten Strahlung für die möglichen Kombinationen der einfallenden und der gestreuten  $s$ - bzw.  $p$ -polarisierten elektromagnetischen Strahlung als [206]:

$$I_{ss} \propto |\hat{\alpha}_{11}(1 + r_s)(1 + r'_s)|^2 \quad (44)$$

$$I_{sp} \propto |-\hat{\alpha}_{12}(1 - r_p)(1 + r'_s) \cos \phi + \hat{\alpha}_{13}(1 + r_p)(1 + r'_s) \sin \phi|^2 \quad (45)$$

$$I_{ps} \propto |\hat{\alpha}_{21}(1 + r_s)(1 - r'_p) \cos \phi' + \hat{\alpha}_{31}(1 + r_s)(1 + r'_p) \sin \phi'|^2 \quad (46)$$

$$I_{pp} \propto |\hat{\alpha}_{22}(1 - r_p)(1 - r'_p) \cos \phi \cos \phi' + \hat{\alpha}_{23}(1 + r_p)(1 - r'_p) \sin \phi \cos \phi' - \hat{\alpha}_{32}(1 - r_p)(1 - r'_p) \cos \phi \sin \phi' + \hat{\alpha}_{33}(1 + r_p)(1 + r'_p) \sin \phi \sin \phi'|^2 \quad (47)$$

Dabei sind  $\phi$  bzw.  $\phi'$  der Einfalls- und der Austrittswinkel bzgl. der Oberflächennormalen der elektromagnetischen Strahlung und  $r_s, r_p$  bzw.  $r'_s, r'_p$  die Fresnelschen Reflexionskoeffizienten der  $s$ - bzw.  $p$ -polarisierten Komponenten der einfallenden und der gestreuten Strahlung. Bei Adsorbatmolekülen, die eine hohe Symmetrie (wie z. B.  $C_{2v}$ -Symmetrie) aufweisen, erfolgt die Anregung der gestreuten elektromagnetischen Strahlung hauptsächlich über totalsymmetrische Schwingungsmoden. Die entsprechenden Elemente des Polarisierbarkeitstensors sind  $\hat{\alpha}_{11}$ ,  $\hat{\alpha}_{22}$  und  $\hat{\alpha}_{33}$ . Daher kann eine symmetrische Streuung nur bei  $ss$ - oder  $pp$ -Polarisation stattfinden. Streuung durch die  $\hat{\alpha}_{12}$ - bzw.  $\hat{\alpha}_{13}$ -Komponente wird nur bei  $sp$ - oder  $ps$ -Polarisation und Streuung durch die  $\hat{\alpha}_{23}$ -Komponente wird nur bei  $pp$ -Polarisation beobachtet.

Eine qualitative Methode zur Bestimmung der Orientierung von Adsorbatmolekülen auf Oberflächen wurde von J. Creighton [207] abgeleitet. Für molekulare Adsorbate mit hinreichend hoher Symmetrie ergeben sich folgende relative Verstärkungsfaktoren für die Schwingungen der einzelnen Symmetrieklassen in Abhängigkeit von den Komponenten des Polarisierbarkeitstensors:  $A_{\hat{\alpha}_{11}} = A_{\hat{\alpha}_{22}} \hat{=} 1$ ,  $A_{\hat{\alpha}_{33}} \hat{=} 4$ ,  $A_{\hat{\alpha}_{12}} \hat{=} 1$  und  $A_{\hat{\alpha}_{13}} = A_{\hat{\alpha}_{23}} \hat{=} 4$ . Für die vollständig symmetrischen Schwingungsmoden resultieren daher variable Verstärkungen, die von der jeweiligen Kombination der Tensorkomponenten abhängen. Die Verstärkungen der nicht vollständig symmetrischen Schwingungsmoden sind im Gegensatz dazu konstant.

Für Adsorbatmoleküle mit  $C_{2v}$ -Symmetrie, bei denen die Symmetrieachse entweder senkrecht oder parallel zur Oberfläche orientiert ist, werden daher unterschiedliche relative Verstärkungen der  $a_2$ - und  $b_2$ -Schwingungsmoden beobachtet (s. Tab. 1). Damit ist prinzipiell eine qualitative Bestimmung der Orientierung der Adsorbatmoleküle möglich. Ein

Problem ergibt sich dabei allerdings durch die Rauigkeit der SERS-aktiven Oberflächen. Diese verursacht eine Inhomogenität der lokalen elektromagnetischen Felder an der Oberfläche, weshalb es häufig nicht möglich ist, die Orientierung der Adsorbatmoleküle abzuleiten.

Symmetrie- klasse	Komponenten des Raman-Tensors <sup>7</sup>			Verstärkungsfaktoren	
	molekulare Koordinaten	senkrecht zur Oberfläche	parallel zur Oberfläche	senkrecht zur Ober- fläche	parallel zur Ober- fläche
$a_1$	$\hat{\alpha}_{xx}, \hat{\alpha}_{yy}, \hat{\alpha}_{zz}$	$\hat{\alpha}_{11}, \hat{\alpha}_{22}, \hat{\alpha}_{33}$	$\hat{\alpha}_{11}, \hat{\alpha}_{22}, \hat{\alpha}_{33}$	1 – 16	1 – 16
$a_2$	$\hat{\alpha}_{xy}$	$\hat{\alpha}_{12}$	$\hat{\alpha}_{23}$	1	4
$b_1$	$\hat{\alpha}_{xz}$	$\hat{\alpha}_{13}$	$\hat{\alpha}_{13}$	4	4
$b_2$	$\hat{\alpha}_{yz}$	$\hat{\alpha}_{23}$	$\hat{\alpha}_{12}$	4	1

Tab. 1: Die Symmetrieklassen der Schwingungsmoden, die Komponenten des Raman-Tensors sowie die resultierenden relativen Verstärkungsfaktoren für Moleküle mit  $C_{2v}$ -Symmetrie, die entweder senkrecht oder parallel zur Oberfläche orientiert sind.

### 3.6 Rastertunnelmikroskopie

Bei der Rastertunnelmikroskopie, engl. Scanning Tunneling Microscopy (STM) [208], wird der quantenmechanische Tunneleffekt genutzt, um Informationen über die Struktur von Oberflächen elektrisch leitfähiger Proben zu erhalten. Diese Methode wurde Anfang der 1980er Jahre von G. Binnig und H. Rohrer entwickelt [209]. Beide Forscher erhielten dafür 1986 den Nobelpreis für Physik.

Wird eine atomar scharfe metallische Spitze einer metallischen Oberfläche soweit angenähert, daß die elektronischen Wellenfunktionen der Atome in der Spitze und dem Substrat überlappen (in einem Abstand von etwa 0.5 – 2 nm), können Elektronen durch Anlegen einer Potentialdifferenz  $U_{\text{Bias}}$  (Tunnelspannung, Bias-Spannung) die Potentialbarriere zwischen der Spitze und der Oberfläche durchtunneln und somit einen Strom  $I_T$  bewirken. Durch die Tunnelspannung werden die Fermi-Energien beider Metalle gegeneinander verschoben. Abhängig von dem Vorzeichen der Spannung erfolgt der Tunnelprozeß entweder von der Spitze zur Probe oder umgekehrt. Der Tunnelstrom  $I_T$  hängt exponentiell vom Abstand zwischen der Spitze und der Oberfläche  $d$  ab

$$I_T \propto U_{\text{Bias}} e^{-f(\Phi_T)d} \quad (48)$$

und ist typischerweise von einer Größenordnung zwischen  $10^{-7}$  und  $10^{-12}$  A. Die Austrittsarbeit  $\Phi_T$  entspricht dabei der Höhe, der Abstand  $d$  der Breite der Potentialbarriere.

<sup>7</sup>Die nicht angegebenen Komponenten des Raman-Tensors sind identisch 0.

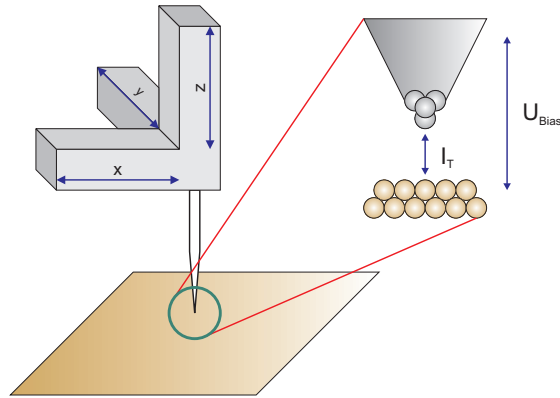


Abb. 21: Prinzipieller Aufbau eines Rastertunnelmikroskops.

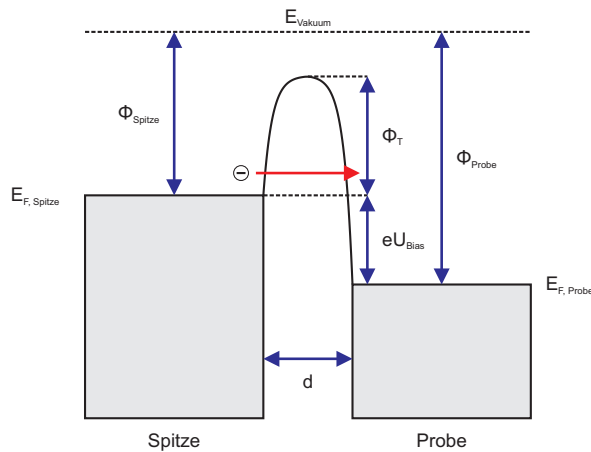


Abb. 22: Energieschema für die Anordnung STM-Spitze, Potentialbarriere und Probenoberfläche ( $\Phi_{\text{Spitze}}$ : Austrittsarbeit der Spitze,  $\Phi_{\text{Probe}}$ : Austrittsarbeit der Probe,  $E_{\text{F, Spitze}}$ : Fermi-Energie der Spitze,  $E_{\text{F, Probe}}$ : Fermi-Energie der Probe,  $E_{\text{Vakuum}}$ : Vakuumenergie).

Durch Rastern der Probenoberfläche und Messung der Tunnelströme wird eine dreidimensionale Abbildung der lokalen Elektronendichte der Oberfläche bestimmt. Die Positionierung der Spitze relativ zur Probe erfolgt dabei mittels piezoelektrischer Kristalle. Die erhaltene Elektronendichteverteilung entspricht bei metallischen Oberflächen weitgehend der realen Topographie, bei mit elektrisch nichtleitfähigen Adsorbaten beschichteten Oberflächen (z. B. mit SAMs modifizierte Oberflächen) kann sie sich abhängig von der angelegten Tunnelspannung zum Teil deutlich von dieser unterscheiden.

Mit einem Rastertunnelmikroskop ist es möglich, Auflösungen parallel zur Oberfläche von ca. 1 Å und senkrecht zur Oberfläche von bis zu einigen Pikometern zu erreichen. Diese hohe räumliche Auflösung hat im wesentlichen zwei Ursachen. Die Auflösung parallel zur Oberfläche wird vom Durchmesser der Spitze bestimmt. Im idealen Fall, d. h. wenn diese in einem einzelnen Atom endet, kann atomare Auflösung erzielt werden. Die Auflösung senkrecht zur Oberfläche resultiert aus der exponentiellen Abhängigkeit des Tunnelstroms vom Abstand zwischen der Spitze und der Oberfläche.

Zur Bestimmung der Oberflächentopografie können zwei verschiedene Methoden verwendet werden. Im sogenannten Constant-Current-Modus wird der Tunnelstrom während der Messung konstant gehalten und die Regelspannung beziehungsweise die Position der Spitze senkrecht zur Oberfläche gemessen, im Constant-Height-Modus wird die Spitze in einem konstanten Abstand über die Oberfläche bewegt und die Änderung des Tunnelstroms bestimmt. Welche der beiden Methoden genutzt wird, hängt von der Anwendung ab. Im Constant-Current-Modus ist die Abbildung von rauen Oberflächen möglich, wohingegen im Constant-Height-Modus nur Oberflächen untersucht werden können, die auf atomarer Skala relativ eben sind, wobei allerdings sehr hohe Meßgeschwindigkeiten erreicht werden können (z. B. im Video-STM).

Das Rastertunnelmikroskop kann nicht nur im Vakuum, sondern auch unter atmosphärischen Bedingungen oder in Flüssigkeiten verwendet werden. Daher sind auch direkte Untersuchungen elektrochemischer Systeme möglich.



## 4 Experimentelles

### 4.1 Präparation der azobenzolhaltigen Adsorbatschichten

#### 4.1.1 Reinigung der Arbeitsmittel

Die Sauberkeit der Arbeitsmittel wie z. B. der Bechergläser, Meßkolben, Deckgläser oder Pinzetten ist von großer Bedeutung, da die Zusammensetzung von Adsorbatschichten auch durch geringe Verunreinigungen deutlich beeinflusst werden kann<sup>8</sup>. Aus diesem Grund wurden die Gefäße mehrere Tage lang in Caroscher Säure (einem Gemisch aus konzentrierter Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid im Verhältnis von 70% zu 30%, s. a. Tab. 33 im Anhang) gereinigt und anschließend mit MilliQ-Wasser (18.2 M $\Omega$  cm) gewaschen. Danach wurden sie in einem sauberen, abgedeckten Becherglas mit MilliQ-Wasser ausgekocht, wobei das Wasser nach etwa 30 – 45 Minuten ausgetauscht und diese Prozedur mindestens viermal wiederholt wurde, bevor die Gefäße benutzt wurden. Außerdem wurden Titanpinzetten verwendet, da diese chemisch relativ inert sind und leicht in Isopropanol oder Aceton mittels Ultraschall gereinigt werden können.

#### 4.1.2 Substrate

In verschiedenen Experimenten wurden Au(111)-Einkristalle (MaTeCK GmbH, Jülich) mit Durchmessern von 4 (für Röntgenreflektivitätsmessungen), 9 oder 10 mm (für zykovoltammetrische bzw. ellipsometrische Untersuchungen) verwendet. Die Orientierungsgenauigkeit dieser Oberflächen betrug  $\leq 0.3^\circ$ .

Falls es die Qualität der Oberflächen erforderlich machte, mußten die Kristalle neu poliert werden. Dazu wurden sie zunächst mit Epoxidharz auf einem Goniometer eingeklebt und mit Hilfe eines Laser-Reflexionsaufbaus orientiert. Für die Politur wurden nacheinander SiC-Papier mit Körnungen von 800, 1200, 2400 bzw. 4000 sowie Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Suspensionen mit Korngrößen von 1, 0.3 und 0.05  $\mu\text{m}$  oder Diamantensuspensionen mit Korngrößen von 9, 6, 3 und 1  $\mu\text{m}$  verwendet. Zwischen den einzelnen Politurschritten wurden die Proben sorgfältig mit Milli-Q-Wasser gereinigt. Anschließend wurden die Kristalle mit Aceton aus dem Epoxidharz herausgelöst und danach elektrochemisch poliert. Dieses erfolgte in einem Elektrolyten aus 1 Teil HCl, 1.5 Teilen Ethanol und 2.5 Teilen Ethylenglykol (s. Tab. 33 im Anhang) bei 55 – 60 °C. Als Gegenelektrode wurde ein Platinblech mit einer Oberfläche von ungefähr 10 cm<sup>2</sup> verwendet. Die Kristalle wurden durch ein Platinnetz kontaktiert und mehrmals für jeweils ca. 10 s in der Lösung elektropoliert, wobei der Strom zwischen den beiden Elektroden ca. 1.4 – 4 A betrug.

Eine Charakterisierung der Oberflächenstruktur der bei den Untersuchungen der azobenzolhaltigen Adsorbatschichten verwendeten einkristallinen Au(111)-Substrate wurde mittels zykovoltammetrischen Messungen durchgeführt. Die zyklischen Voltammogramme von Goldelektroden hängen stark von der kristallographischen Orientierung sowie

---

<sup>8</sup>*n*-Alkylthiole weisen in selbstorganisierten Monoschichten typische Oberflächenkonzentrationen von  $\leq 10^{-9}$  mol/cm<sup>2</sup> auf.

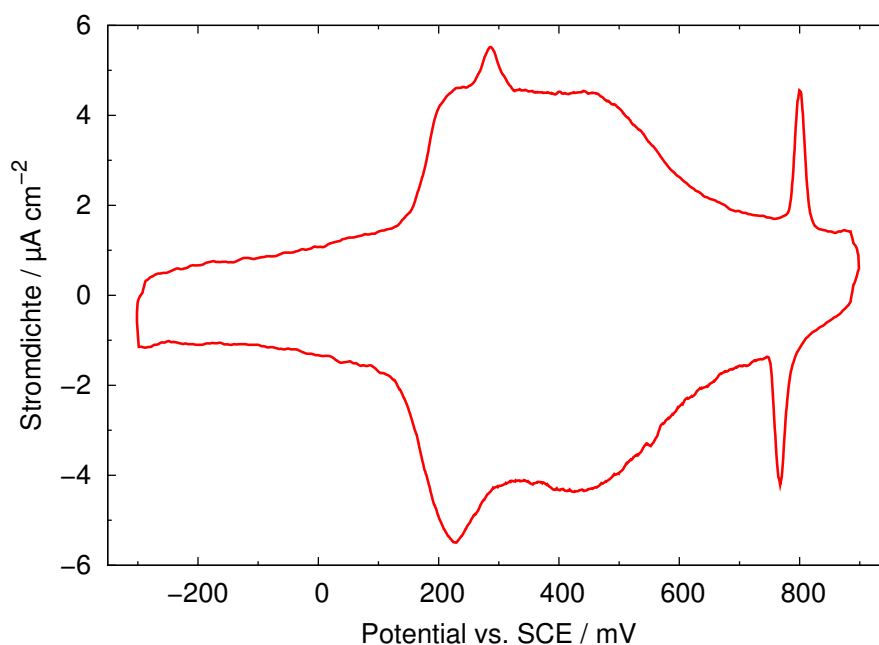


Abb. 23: Zyklovoltammogramm einer einkristallinen Au(111)-Oberfläche in 0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  im Doppelschichtbereich bei einer Meßgeschwindigkeit von 20 mV/s.

von den strukturellen Eigenschaften der Oberfläche (wie z. B. Rauhigkeit, Defektdichte, usw.) ab [210–212]. In Abb. 23 ist das Zyklovoltammogramm eines Au(111)-Einkristalls in 0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zwischen  $-300$  und  $900$  mV vs. SCE bei einer Meßgeschwindigkeit von 20 mV/s dargestellt. Bei Potentialen unterhalb des anodischen Peaks bei  $277 \pm 2$  mV weist die Au(111)-Oberfläche eine  $(\sqrt{3} \times 22)$ -Rekonstruktion auf [213, 214]. Der breite Peak zwischen 300 und 700 mV wird durch strukturelle Übergänge der Goldoberfläche infolge der spezifischen Adsorption von Hydrogensulfatanionen verursacht. Dabei wird die Rekonstruktion der Oberfläche aufgehoben und es entsteht eine  $(1 \times 1)$ -Phase. Bei Potentialen oberhalb des anodischen Spikes bei  $799 \pm 16$  mV bilden die Adsorbationen eine  $(\sqrt{3} \times \sqrt{7})\text{R}19.1^\circ$ -Struktur aus. Die kathodischen Peaks werden durch die jeweiligen Umkehrprozesse bewirkt. Die Stromdichten der Spikes hängen von der mittleren Größe der (111)-orientierten Facetten bzw. der Stufendichte ab und sind somit ein direktes Maß für die Qualität der Oberfläche. Für die in dieser Arbeit untersuchten Substrate werden i. a. Spikes beobachtet, die ähnlich stark ausgeprägt sind wie in der Literatur angegeben [213, 214]. Daher kann davon ausgegangen werden, daß die Substratoberflächen wohlorientiert sind und zum größten Teil aus Facetten mit Durchmessern von deutlich mehr als  $100 \text{ \AA}$  bestehen [213].

Bei höheren Potentialen erfolgt die Oxidation der Au-Oberfläche (s. Abb. 24). Entsprechende Peaks werden bei Meßgeschwindigkeiten von 100 mV/s bei  $1046 \pm 2$  mV sowie  $1302 \pm 7$  mV beobachtet. Die Reduktion des Goldoxids findet im Umkehrprozeß bei einem Potential von  $881 \pm 3$  mV statt.

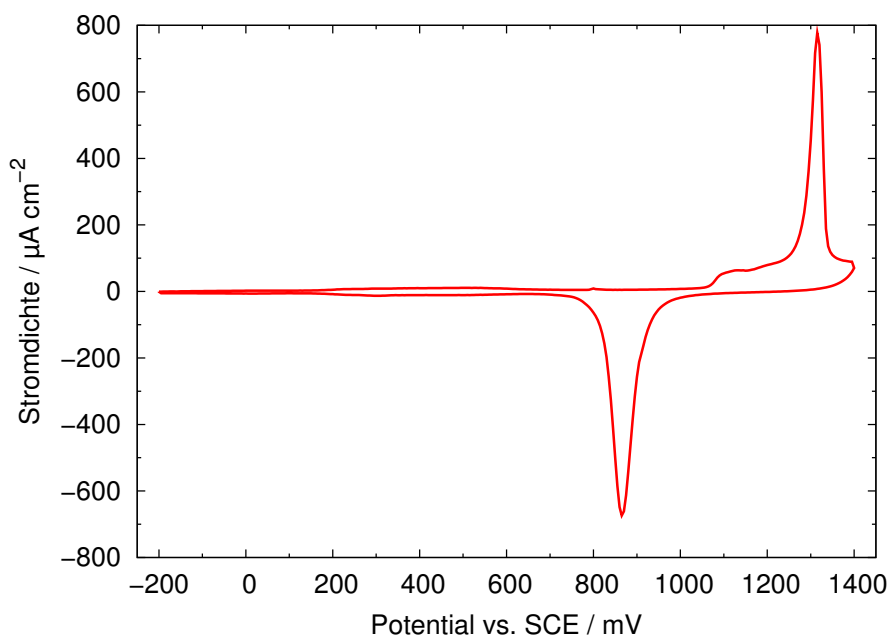


Abb. 24: Zyklovoltammogramm einer einkristallinen Au(111)-Oberfläche in 0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  im Doppelschicht- und im Oxidationsbereich bei einer Meßgeschwindigkeit von 100 mV/s.

Durch Integration der transferierten Ladung des Reduktionspeaks von Goldoxid und Vergleich mit der theoretisch zu erwartenden Ladungsdichte ist es möglich, die reale Oberfläche bzw. die mikroskopische Rauigkeit des Substrats zu bestimmen. Die Konzentration der Atome in einer idealen Au(111)-Oberfläche beträgt  $23.05 \cdot 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$ . Unter der Annahme eines Ein-Elektronen-Transferprozesses pro Goldatom<sup>9</sup> [210–212] ergibt sich daraus eine Ladungsdichte von  $222.4 \text{ } \mu\text{C/cm}^2$ . Die mikroskopische Rauigkeit stellt das Verhältnis der auf diese Weise bestimmten Fläche zu der geometrischen Oberfläche des Kristalls dar. Für die Au(111)-Einkristalle ergaben sich experimentelle Werte der Rauigkeit von  $1.41 \pm 0.20$ . Dabei wurden für direkt vorher polierte Oberflächen (s. Abs. 4.1) Werte von  $\approx 1.2$  erhalten, allerdings vergrößerte sich die Rauigkeit im Verlauf der zykl voltammetrischen Experimente deutlich.

Neben den Au(111)-Einkristallen wurden in einigen SERS-Messungen auch Au(111)-Facetten, die nach der Clavilier-Methode [215] präpariert worden waren (sog. Bead-Kristalle), als Substrate benutzt. Außerdem wurden mehrere elektrochemische Experimente, einige SERS-Untersuchungen sowie die STM-Messungen unter Verwendung von dünnen Goldfilmen auf Glas, sogenannten Arrandees (Firma Dr. D. Schröer, Werther) durchgeführt. Diese bestehen aus Borosilikatglas mit einer Dicke von  $0.7 \pm 0.1 \text{ mm}$ , auf das eine  $2.5 \pm 1.5 \text{ nm}$  dicke Cr-Schicht als Haftvermittler sowie eine  $250 \pm 50 \text{ nm}$  dicke Au-Schicht aufgedampft wurde, und weisen nach dem Tempern mit einer Butangasflamme relativ große Oberflächenbereiche mit (111)-Orientierung auf. Die

<sup>9</sup> $\text{Au} - \text{e}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Au-OH} + \text{H}^+$

Oberflächenplasmonenresonanzmessungen wurden auf Glassubstraten mit 48 nm dicken Au-Filmen (sog. Sensorchips, XanTec bioanalytics GmbH, Münster) durchgeführt. In einigen SERS-Experimenten dienten Borosilikatgläser mit Dicken von 0.12 – 0.17 bzw. 1.0 – 1.2 mm, auf die 5 nm dicke Ti-Filme und 5 bzw. 50 nm dicke Ag- oder Au-Filme aufgedampft worden waren, als Substrate. Das Bedampfen der in Caroscher Säure und Aceton gereinigten Glassubstrate erfolgte dabei mit einem JEOL JFC-1200 Fine Coater (Jeol Ltd., Tokio). Desweiteren wurden in mehreren elektrochemischen Experimenten Au-Drähte verwendet.

#### 4.1.3 Synthese der azobenzolhaltigen Substanzen

Die Synthese der azobenzolhaltigen Verbindungen wurde durch Mitarbeiter der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. R. Herges im Otto-Diels-Institut für Organische Chemie der Christian-Albrechts-Universität durchgeführt (Claudia Bornholdt, Dordaneh Zargarani und Jens Kubitschke, vgl. Tab. 35 im Anhang). Auf die Synthesevorschriften wird in Abs. 2.6 eingegangen. Die Substanzen wurden durch mehrfache Umkristallisation gereinigt. Ihre Reinheit<sup>10</sup> wurde mittels Massenspektroskopie und NMR überprüft und beträgt mehr als 99%.

#### 4.1.4 Präparation der Lösungen der azobenzolhaltigen Substanzen

Die Lösungen der azobenzolhaltigen Substanzen sowie der *n*-Alkylthiole und *N*-Acetylcysteamin (s. a. Tab. 36 im Anhang) wurden mit Ethanol, Dichlormethan, Chloroform, Benzol oder Toluol (s. a. Tab. 35 im Anhang) hergestellt. Dabei wurde für die Azobenzol-Amid-Thiole und die Azobenzol-Ether-Thiole meistens Dichlormethan und für die Triazatriangulenderivate Toluol als Lösungsmittel verwendet. Die Konzentrationen der Lösungen betrugen typischerweise 1 mM. Die Präparation der gemischten Lösungen der azobenzolhaltigen Substanzen mit *n*-Alkylthiolen erfolgte aus diesen Stammlösungen.

#### 4.1.5 Präparation der Adsorbatschichten

Für die Präparation der azobenzolhaltigen Adsorbatschichten wurden zunächst die Au-Substrate (außer die für die SERS-Messungen verwendeten, frisch aufgedampften Filme sowie die in den SPR-Messungen verwendeten Sensorchips) mit einer Butangasflamme (Campingaz CV360) für 2 bis 5 Minuten getempert. Nachdem diese abgekühlt waren, wurden sie in eine Lösung eingelegt. Die Einlegedauer wurde zwischen weniger als 1 min und mehreren Stunden variiert, wobei in den meisten Fällen 30 Minuten gewählt wurden. Anschließend wurden die modifizierten Substrate durch Waschen mit dem Lösungsmittel und MilliQ-Wasser gereinigt.

---

<sup>10</sup>Bei den azobenzolhaltigen Amiden und Ethern bezogen auf den Gehalt an Thiol, Disulfid und Sulfid.

## 4.2 UV-Strahlungsquellen

Für die Bestrahlungsexperimente wurden drei verschiedene Lichtquellen verwendet: eine Labino 135 Spotlight (Labino AB, Solna, Schweden), eine Shark OTLH-0480-UV LED (Laser Components GmbH, Olching) sowie eine LED435-66-60 (Roithner Lasertechnik GmbH, Wien). Die Labino 135 Spotlight ist eine Hg-Hochruckdampflampe und besitzt eine maximale Strahlungsintensität bei 365 nm von 45 mW/cm<sup>2</sup> in einem Abstand von 38 cm. Ihr Abstrahlwinkel beträgt  $\theta_{1/2} = 3.5^\circ$ . Die Shark OTLH-0480-UV LED emittiert UV-Strahlung bei  $365 \pm 5$  nm mit einer totalen Strahlungsleistung von maximal 244 mW in einen Abstrahlwinkel von  $\theta_{1/2} = \pm 54^\circ$ . Die LED435-66-60 emittiert blaues Licht bei  $435 \pm 5$  nm mit einer Leistung von maximal 720 mW. Sie weist einen Abstrahlwinkel von  $\theta_{1/2} = \pm 60^\circ$  auf. Zur Parallelisierung des von den LEDs emittierten Lichts wurden Parabolspiegel verwendet. Die für die LEDs experimentell bestimmten Strahlungsintensitäten in Abhängigkeit von dem Abstand zum Detektor sind in Abb. 25 dargestellt.

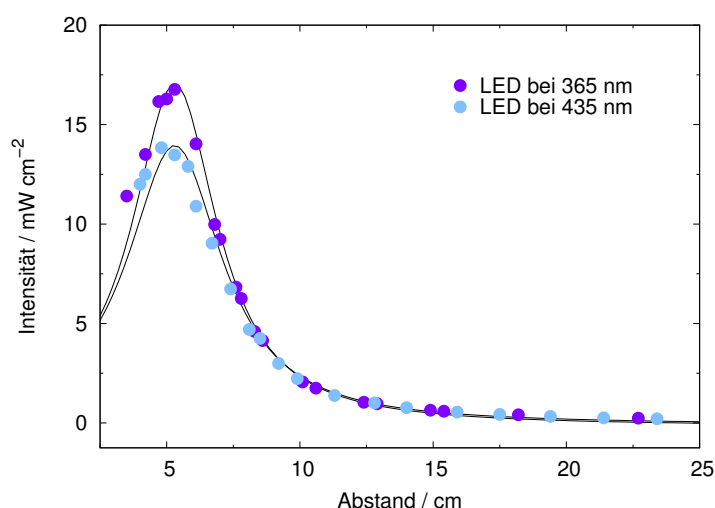


Abb. 25: Abhängigkeit der Strahlungsintensitäten der LEDs von dem Abstand zum Detektor.

## 4.3 Untersuchungsmethoden

### 4.3.1 Zyklische Voltammetrie

Die in den photoelektrochemischen Untersuchungen verwendete elektrochemische Zelle ist in Abb. 26 skizziert. Die Messungen wurden durch einen Autolab PGSTAT12-Potentiostaten (Eco Chemie B. V., Utrecht) oder einen Heka Potentiostaten/Galvanostaten PG 287 (Heka GmbH, Lambrecht) kontrolliert.

Als Elektrolyte wurden a) 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, b) 0.1 M HClO<sub>4</sub>, c) 0.1 M Phosphatpuffer (präpariert aus NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> und Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>), d) 0.1 M NaClO<sub>4</sub>, e) 0.1 M NaClO<sub>4</sub> und

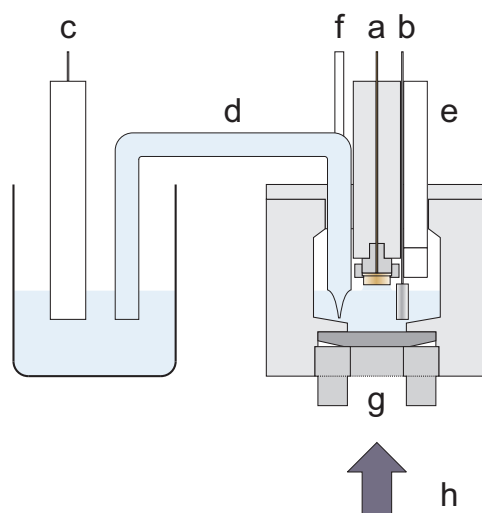


Abb. 26: Skizze der in den photoelektrochemischen Messungen verwendeten elektrochemischen Zelle (a: Arbeitselektrode, b: Gegenelektrode (Pt-Draht), c: Referenzelektrode (SCE), d: Salzbrücke, e: Gaseinlaß, f: Gasauslaß, g: Quarzglasfenster, h: Lichtquelle).

Britton-Robinson-Puffer oder f) Britton-Robinson-Puffer verwendet. Der Britton-Robinson-Puffer wurde aus 0.04 M  $\text{B}(\text{OH})_3$ , 0.04 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$  und 0.04 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  hergestellt und mit 0.2 M NaOH titriert, um den pH-Wert einzustellen. Die bei der Präparation der Elektrolyte benutzten Chemikalien sind in Tab. 38 im Anhang aufgeführt.

Als Arbeitselektrode wurden entweder hütchenförmige Au(111)-Einkristalle mit Durchmessern von 9 bzw. 10 mm, Arrandees oder Au-Drähte verwendet. Bei den Au(111)-Einkristallen wurde der Kontakt mit dem Elektrolyten durch Ausbildung eines hängenden Meniskus hergestellt. Ein Pt-Draht wurde als Gegenelektrode und eine gesättigte Kalomelelektrode als Referenzelektrode verwendet. Die Referenzelektrode befand sich in einem durch eine Salzbrücke mit der photoelektrochemischen Zelle verbundenen Behälter. Die elektrochemische Zelle wurde für mindestens 30 min vor und während der Messungen mit Ar (Reinheit 5.0, Messer Griesheim) gespült. Die Bestrahlung erfolgte senkrecht zur Oberfläche des Au(111)-Kristalls durch ein 4 mm dickes Quarzglasfenster und etwa 10 – 15 mm Elektrolyten hindurch von unterhalb der Zelle. Der Abstand der Lichtquelle von der Oberfläche des Kristalls betrug  $8 \pm 0.5$  cm.

#### 4.3.2 Röntgenreflektivitätsmessungen

Die Röntgenreflektivitätsmessungen wurden am Hasylab an der Beamline E2 durchgeführt, wobei eine Photonenenergie von 10 keV ( $\lambda = 1.239$  Å) verwendet wurde. Der maximale Wellenvektortransfer betrug  $q_z = L \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}$ , mit  $L = 2.9$  und  $a$  als Gitterkonstante der Einheitszelle von Gold ( $4.079$  Å). Für die Messungen wurde eine Probenzelle benutzt,

die mit Stickstoff gespült wurde (Reinheit 5.0, Messer Griesheim). Die untersuchten Adsorbatschichten waren unter den experimentellen Bedingungen für mindestens 10 h stabil. Die ermittelten Reflektivitätskurven wurden, nachdem die notwendigen Korrekturen (Lorentz-Faktor, Polarisationsfaktor und geometrische Effekte (z. B. beleuchtete Fläche) [216]) durchgeführt worden waren, mit der Oberflächenkristallographiesoftware ROD [217] nach der Methode der kleinsten Quadrate angepaßt.

#### 4.3.3 Ellipsometrie

Für die ellipsometrischen Untersuchungen wurde ein SOPRA-GES5-Weißlicht-ellipsometer in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. K. Uosaki an der Universität von Hokkaido, Sapporo, verwendet. Die Messungen wurden in einem Spektralbereich von 300 bis 800 nm durchgeführt. Der Einfallswinkel des Lichts betrug  $75^\circ$  relativ zur Flächennormalen der Probe und der Polarisationswinkel  $45^\circ$ . Die Auswertung der Meßdaten erfolgte mit der WinElli-Software. Für die komplexe dielektrische Funktion der Adsorbatschicht  $\hat{\varepsilon}$  wurde ein sogenanntes Cauchy-Modell verwendet ( $\varepsilon_1 = A + B/\lambda^2 + C/\lambda^4$ ,  $\varepsilon_2 = D/\lambda + E/\lambda^3 + F/\lambda^5$ ,  $\hat{\varepsilon} = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ ). Dabei waren  $A$ ,  $B$ ,  $C$  und  $D$  freie Fit-Parameter.  $E$  bzw.  $F$  wurden nicht angepaßt, sondern gleich 0 gesetzt. Als Startwerte wurden für die Schichtdicke 1.5 nm und  $A = 1.35$ ,  $B = 0 \mu\text{m}^2$ ,  $C = 0 \mu\text{m}^4$  bzw.  $D = 0.35 \mu\text{m}$  gewählt.

#### 4.3.4 Oberflächenplasmonenresonanzspektroskopie

Die Oberflächenplasmonenresonanzmessungen erfolgten mit einem Reichert SR7000DC-Spektrometer (Reichert, Inc., Depew, NY, USA). Bei den Bestrahlungsexperimenten wurde eine Flußzelle mit einem Quarzglasfenster (Xantec bioanalytics GmbH, Münster) verwendet. Der Abstand der Strahlungsquellen von der Probenoberfläche betrug  $10 \pm 1$  cm.

#### 4.3.5 UV-Vis-Spektroskopie

Die UV-Vis-Absorptions- bzw. Reflexionsmessungen wurden mit einem UV-Vis-NIR-Absorptionsspektrometer Cary5 (Varian Deutschland GmbH, Darmstadt) in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. F. Tuczek im Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität durchgeführt.

#### 4.3.6 Infrarotspektroskopie

Für die Infrarotmessungen wurde ein Digilab FTS7000-Infrarotspektrometer (Varian Deutschland GmbH, Darmstadt) verwendet. Die azobenzolhaltigen Substanzen wurden in KBr-Preßlingen in Transmission untersucht. Die Preßlinge wurden aus etwa 10 mg KBr und zwei bzw. drei Kristalliten (d. h. max. 1 mg) der jeweiligen Substanz hergestellt.

### 4.3.7 Raman-Spektroskopie

Diese Untersuchungen wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. K. Uosaki sowie in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. F. Tuczek durchgeführt.

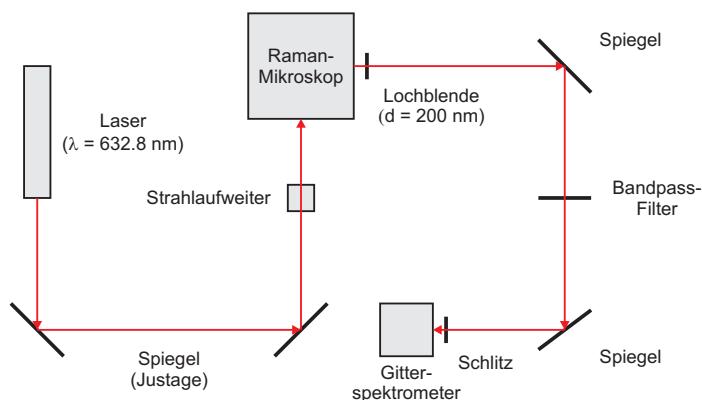


Abb. 27: Schematische Darstellung des für die SERS-Messungen in Japan verwendeten Versuchsaufbaus.

Der für die Messungen in Japan verwendete Versuchsaufbau ist in Abb. 27 dargestellt. Als Lichtquelle diente ein He-Ne-Laser ( $\lambda_{\text{ex}} = 632.8 \text{ nm}$ ,  $P_{\text{ex}} = 0.02 \text{ mW}$ ). Die Strahlung wurde auf die Oberfläche der Probe fokussiert (Durchmesser des Fokusbereichs:  $1.2 \mu\text{m}$ ), wofür ein invertierendes Raman-Mikroskop (TE-2000, Nikon Corp, Tokio) mit einem  $40\times$ -Objektiv bzw. einem  $100\times$ -Öl-Immersionsobjektiv ( $NA = 1.49$ ) verwendet wurde. Das an der Oberfläche gestreute Licht wurde mit dem Objektiv gesammelt und durch dichroische Spiegel (Optical Coatings Japan, Tokio) gefiltert. Die Raman-gestreuete Strahlung wurde durch eine CCD-Kamera (PIXIS:400B, Princeton Instruments, Trenton, NJ, USA) mit einem Polychromator (ACTON SP2500i) aufgezeichnet.

Die Untersuchungen in Kiel wurden mit einem ISF66/FRA106-FT-Raman-Spektrometer (Bruker AXS GmbH, Karlsruhe) sowie einem Dilor XY-Raman-Spektrometer (Horriba, Irvine, CA, USA) durchgeführt. Bei dem FT-Raman-Spektrometer erfolgte die Anregung der Raman-gestreuten Strahlung durch einen Nd-YAG-Laser mit einer Wellenlänge von  $\lambda_{\text{ex}} = 1064.0 \text{ nm}$  und bei dem Dilor-Spektrometer durch einen Argon-Krypton-Mischgas-Laser (RM 2018, Spectra Physics, Irvine, CA, USA) mit einer variablen Wellenlänge ( $\lambda_{\text{ex}} = 454.5, 488.0, 514.5, 568.2$  bzw.  $647.1 \text{ nm}$ ). Bei den Messungen mit dem Dilor-Spektrometer wurden Leistungen des Lasers von  $P_{\text{ex}} = 10 - 30 \text{ mW}$  gewählt und ein ovaler Bereich der Probenoberfläche mit Abmessungen von  $1 \text{ mm}$  und  $2 \text{ mm}$  bestrahlt. Alle Untersuchungen erfolgten unter Normalbedingungen.

Die Präparation der Gap-Mode-SERS-Proben (s. a. Abs. 3.5) erfolgte, indem die mit Adsorbatschichten modifizierten Substrate für mindestens zwei Tage in wässriges Au-Kolloid eingelegt wurden. Das Au-Kolloid wurde entsprechend [218] hergestellt. Dafür wurden  $240 \text{ mg HAuCl}_4$  in  $500 \text{ ml}$  Wasser gelöst und diese Lösung anschließend bis zum Sieden erhitzt. Danach wurde  $50 \text{ ml}$  1% Natriumcitratlösung hinzugefügt und die



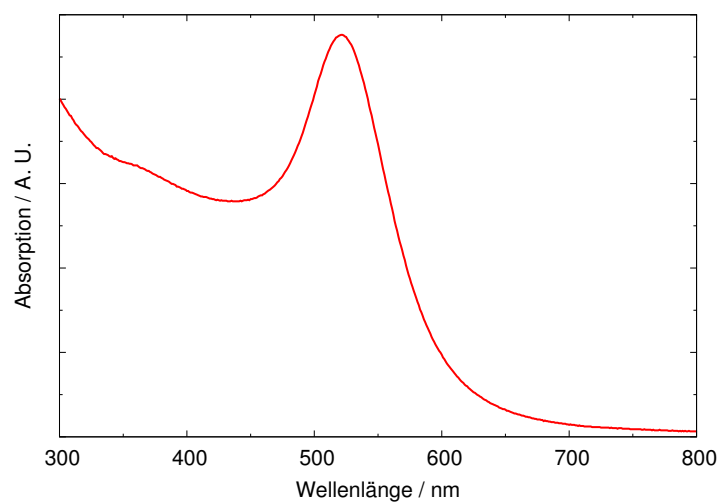


Abb. 28: Absorptionsspektrum des Au-Kolloids.

Lösung für mindestens eine Stunde geköchelt. Die erhaltene Suspension weist eine weinrote Färbung auf und besitzt ein Absorptionsmaximum bei 522 nm (s. Abb. 28).

#### 4.3.8 Rastertunnelmikroskopie

Die rastertunnelmikroskopischen Untersuchungen wurden zusammen mit Belinda Baisch durchgeführt. Dabei wurde ein PicoSPM (Molecular Imaging, Inc) verwendet. Die Messungen erfolgten im Constant-Current-Modus an der Luft. Die Tunnelströme betrugen zwischen 20 und 50 pA und die Bias-Spannungen  $-1.5$  bis  $-0.8$  V. Die STM-Abbildungen wurden mit HOPG als Referenzprobe kalibriert.

## 5 *N*-(2-Mercaptoethyl)-4-phenylazo-benzamid-Monoschichten

Die Monoschichten von *N*-(2-Mercaptoethyl)-4-phenylazo-benzamid (**1**, s. a. Abb. 29) auf (111)-orientierten Au-Substraten wurden mittels Rastertunnelmikroskopie, Röntgenreflektivitätsmessungen, Ellipsometrie, zyklischer Voltammetrie und Raman-Spektroskopie strukturell charakterisiert. Außerdem wurden Experimente an gemischten Monoschichten dieser Substanz mit unterschiedlichen *n*-Alkylthiolen bzw. *N*-Acetylcysteamin durchgeführt. Die **1**-Monoschichten wurden wesentlich intensiver untersucht als die Adsorbatschichten der meisten anderen, in den folgenden Abschnitten diskutierten, azobenzolhaltigen Verbindungen, da **1** die erste für diese Arbeit verfügbare Substanz darstellt.

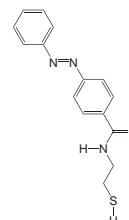


Abb. 29: *trans-N*-(2-Mercaptoethyl)-4-phenylazo-benzamid (**1**).

### 5.1 Photoisomerisierbarkeit

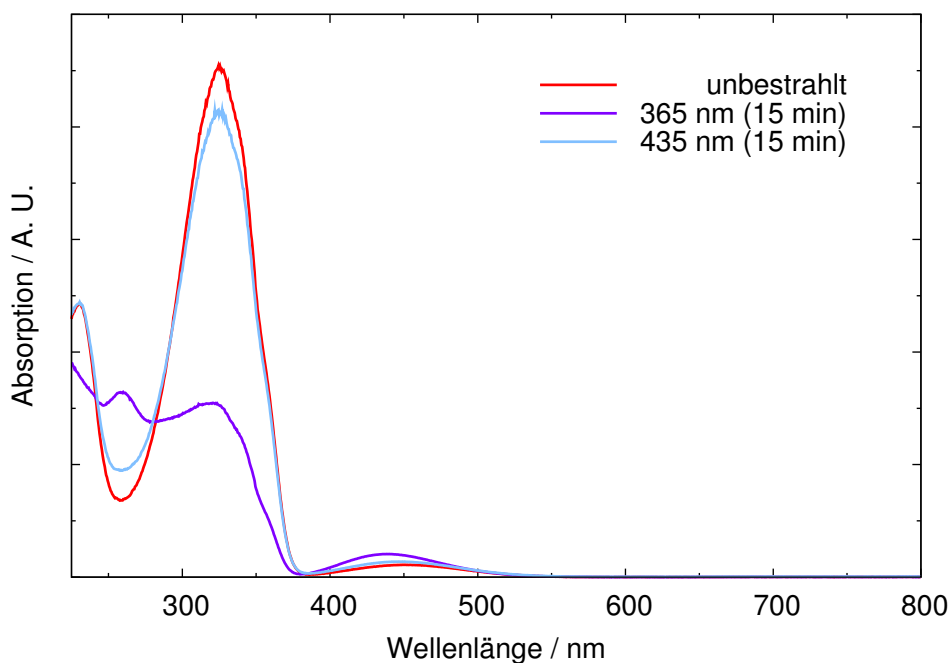


Abb. 30: UV-Vis-Absorptionsspektren von in  $\text{CCl}_2\text{H}_2$  gelöstem **1**.

Die Photoisomerisierbarkeit von gelöstem **1** wurde mittels UV-Vis-Absorptionsspektroskopie untersucht. Dazu wurde zunächst das Spektrum der in  $\text{CCl}_2\text{H}_2$  gelösten Substanz gemessen, diese für eine gewisse Zeit (15 min) mit UV-Licht (365 nm) bestrahlt und

anschließend wiederum ein Spektrum bestimmt, danach wurde die Probe mit blauem Licht (435 nm) bestrahlt und ein weiteres Spektrum aufgezeichnet (Abb. 30). Für die unbestrahlte Probe werden Absorptionsbanden bei 231, 325 sowie 451 nm beobachtet, welche denen in dem Spektrum des trans-Isomers von Azobenzol im wesentlichen entsprechen [219]. Die Absorption bei 325 nm wird durch den symmetrieerlaubten  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergang und die bei 451 nm durch den  $n$ - $\pi^*$ -Übergang der Azobenzolgruppe hervorgerufen. Durch die Bestrahlung mit UV-Licht verringert sich die Absorption bei 321 nm erheblich, wohingegen die bei 439 nm größer wird. Außerdem kann eine zusätzliche Absorptionsbande bei 260 nm festgestellt werden. Dieses Spektrum besitzt eine große Ähnlichkeit mit dem des cis-konfigurierten Azobenzols [219]. Nach der anschließenden Bestrahlung mit blauem Licht resultiert ein Absorptionsspektrum, welches nahezu identisch mit dem der unbestrahlten Probe ist. Allerdings deuten die geringere Absorption bei 325 nm und die stärkere Absorption bei 451 nm darauf hin, daß die cis-trans-Isomerisation unter den experimentellen Bedingungen nicht vollständig verlaufen konnte. Durch diese Messungen wird eindeutig gezeigt, daß die Azobenzolfunktionalität in gelösten 1-Molekülen photoinduzierte trans-cis- bzw. cis-trans-Isomerisationsreaktionen eingehen kann.

## 5.2 Untersuchung der lateralen Struktur der Monoschichten mittels Rastertunnelmikroskopie

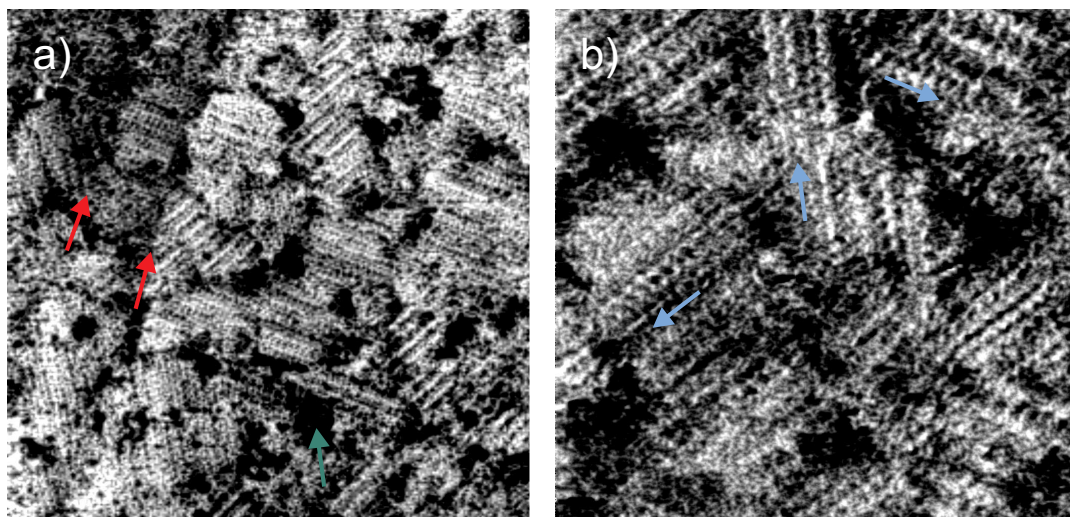


Abb. 31: STM-Abbildungen einer 1-Monoschicht auf einer Au(111)-Oberfläche. a)  $413 \text{ \AA} \times 405 \text{ \AA}$ ,  $I_T = 50 \text{ pA}$ ,  $U_{\text{Bias}} = -0.8 \text{ V}$ , Meßfrequenz: 4.3 Hz, b)  $164 \text{ \AA} \times 161 \text{ \AA}$ ,  $I_T = 20 \text{ pA}$ ,  $U_{\text{Bias}} = -0.9 \text{ V}$ , Meßfrequenz: 7.8 Hz. In a) können zwei monoatomare Stufen des Substrats (rote Pfeile) und mehrere monoatomar tiefe Löcher in der Au-Oberfläche (grüner Pfeil) beobachtet werden. Die blauen Pfeile in b) zeigen in bestimmten Domänen in Richtung der streifenförmigen Strukturen.

Hochauflösende STM-Abbildungen von mit einer Monoschicht aus **1**-Molekülen beschichteten Au(111)-Substraten (Abb. 31) zeigen eine geordnete Adsorbatstruktur, die aus mehreren Domänen besteht. Innerhalb dieser Domänen sind streifenförmige Formationen von alternierenden stärker und schwächer hervortretenden Linien zu erkennen. In Richtung dieser Streifen werden Maxima beobachtet, welche einzelnen Molekülen zugeordnet werden können. Die Moleküle in den stärker hervortretenden Reihen erscheinen um ungefähr  $0.6 \text{ \AA}$  höher als diejenigen in den schwächer hervortretenden Reihen. Die streifenartigen Strukturen sind unter Winkeln von  $120^\circ$  gegeneinander orientiert, was auf eine kommensurable Struktur der Moleküle auf dem hexagonalen Substrat hindeutet.

Der mittlere Abstand der Moleküle in Richtung der Streifen beträgt  $5.09 \pm 0.23 \text{ \AA}$  und stimmt somit sehr gut mit dem  $\sqrt{3}$ -Abstand auf dem Substrat überein. Der Winkel zwischen zwei Molekülen in benachbarten stärker hervortretenden Reihen ist  $76.7 \pm 1.3^\circ$  und der mittlere Abstand zwischen zwei Molekülen  $10.53 \pm 0.33 \text{ \AA}$ . Eine genauere Untersuchung der Abbildungen zeigt, daß die Moleküle in den weniger deutlich ausgeprägten Streifen häufig nicht wie die in den stärker ausgeprägten Streifen ausgerichtet sind, sondern geringfügig in Richtung der Streifen verschoben sind, so daß sie nicht im Zentrum der Einheitszelle liegen.

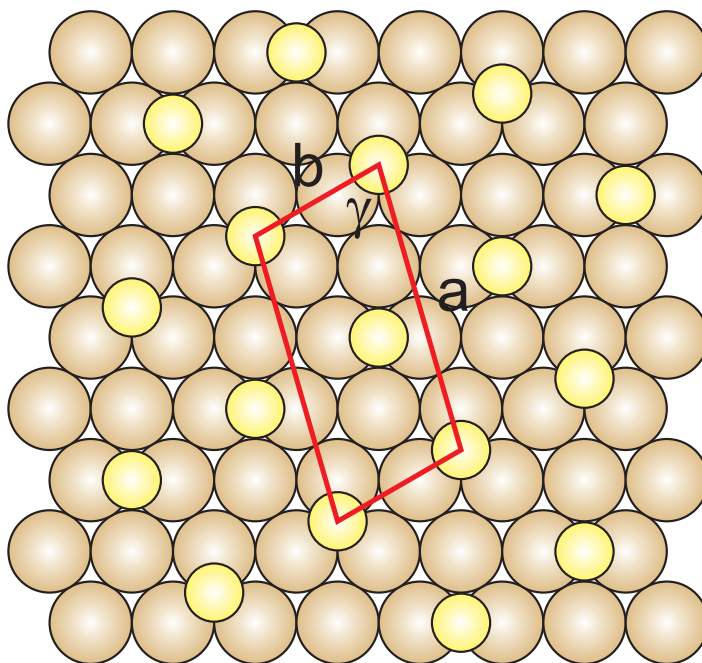


Abb. 32: Modell der lateralen Struktur einer **1**-Monoschicht auf einer Au(111)-Oberfläche ( $a = 10.4 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.0 \text{ \AA}$ ,  $\gamma = 76.1^\circ$ ).

Deshalb wird eine  $\begin{pmatrix} 2 & 1 \\ 1 & 4 \end{pmatrix}$ -Struktur mit Gitterkonstanten von  $a = 10.4 \text{ \AA}$  und  $b = 5.0 \text{ \AA}$  sowie einem Winkel von  $\gamma = 76.1^\circ$  angenommen (s. Abb. 32). Sie wird im folgenden als  $(\sqrt{13} \times \sqrt{3})$ -Struktur bezeichnet. Die Einheitszelle umfaßt zwei **1**-Moleküle. Der Bedeckungsgrad dieser Struktur beträgt  $2/7$  (bzw.  $25.21 \text{ \AA}^2$  pro Molekül) und stimmt

sehr gut mit den Ergebnissen der Röntgenreflektivitätsmessungen (Abs. 5.3.1) überein. Die **1**-Moleküle sind möglicherweise an zweifache (Bridge-) bzw. an dreifache (Hollow-) Bindungsstellen gebunden, wodurch die alternierenden höher- und tieferliegenden streifenartigen Strukturen sowie die laterale Verschiebung zwischen den stärker (Bridge-Positionen) und den schwächer hervortretenden Reihen (Hollow-Positionen) erklärt werden können. Allerdings sind auch andere Adsorptionsgeometrien möglich.

Die beobachtete Struktur der Adsorbatschicht unterscheidet sich deutlich von der typischen  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})/c(4 \times 2)$ -Struktur von *n*-Alkylthiol-Monoschichten auf Au(111)-Oberflächen [1–4, 220] und auch von den Strukturen, die für azobenzolhaltige Monoschichten auf Au(111)-Oberflächen zuvor beobachtet wurden [18, 133–137, 140, 141]. Allerdings wurden bei fast allen dieser Untersuchungen azobenzolhaltige Ether als Adsorbatmoleküle verwendet. Die Unterschiede, insbesondere die streifenförmigen Strukturen, könnten durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den CO- und den NH-Gruppen erklärt werden. Anzeichen für derartige intermolekulare Wechselwirkungen in Monoschichten von Verbindungen dieser Klasse wurden z. B. in IRRAS-Untersuchungen [124, 129] gefunden. Die kurze Kettenlänge der **1**-Moleküle sollte vergleichsweise geringe intermolekulare Wechselwirkungen und somit auch stärkere Wechselwirkungen zwischen dem Adsorbat und dem Substrat bewirken.

Wie in Abb. 31 zu erkennen ist, sind die geordneten Domänen relativ klein. Sie weisen einen durchschnittlichen Durchmesser von  $76.9 \pm 52.9$  Å auf, was  $184 \pm 87$  Molekülen entspricht. Ähnliche Domänengrößen wurden auch für andere azobenzolhaltige SAMs gefunden [133, 135]. Die Moleküle in benachbarten Reihen sind häufig in Richtung der Streifen verschoben, wodurch Abweichungen von der idealen  $(\sqrt{13} \times \sqrt{3})$ -Struktur bewirkt werden. Nur entlang der  $\sqrt{3}$ -Richtungen kann eine wohldefinierte langreichweitige Ordnung festgestellt werden, wohingegen senkrecht dazu die Korrelationen deutlich geringer sind. Dieses könnte bedeuten, daß die intermolekularen Verknüpfungen in den **1**-Monoschichten hauptsächlich in Richtung der Reihen vorliegen. Andere Erklärungen, wie zum Beispiel starke epitaktische Wechselwirkungen zwischen dem Au-Substrat und den Adsorbatmolekülen in dieser Richtung, können nicht ausgeschlossen werden.

Außerdem werden monoatomare Vertiefungen in der Goldoberfläche ähnlich wie für *n*-Alkylthiol-Monoschichten auf Au(111)-Oberflächen [221] beobachtet. Wie auch dort wird angenommen, daß diese Defekte bei Ätzprozessen des Goldsubstrates im Verlauf der Adsorption durch die Aufhebung der Rekonstruktion der Oberfläche hervorgerufen werden. Die gute Übereinstimmung der Tiefe dieser Strukturen mit der Stufenhöhe von Gold deutet daraufhin, daß die Goldoberfläche auch innerhalb der Ätzgruben mit **1**-Molekülen bedeckt ist. Diese Defekte machen einen Anteil von ungefähr 5% der gesamten Oberfläche aus.

## 5.3 Bestimmung der Schichtdicke

### 5.3.1 Röntgenreflektivitätsmessungen

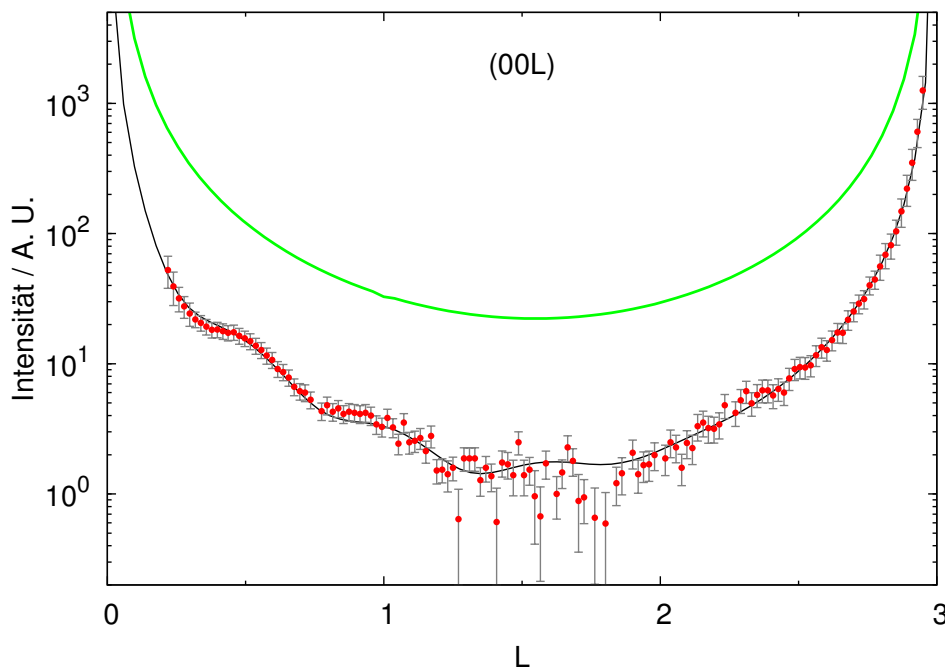


Abb. 33: Röntgenreflektivität einer Monoschicht von **1**-Molekülen auf einer Au(111)-Oberfläche (rote Punkte) und der beste Fit für das Modell (schwarze Linie). Zum Vergleich ist der Fit der Reflektivität für die reine Au(111)-Oberfläche dargestellt (grüne Linie).

Die vertikale Struktur von Monoschichten aus **1**-Molekülen, d. h. die molekulare Orientierung in Richtung der Oberflächennormalen, wurde mittels Synchrotronoberflächenröntgenbeugung, genauer mittels spekulären Reflektivitätsmessungen, bestimmt. Die Reflektivität einer **1**-Monoschicht auf einer Au(111)-Oberfläche (Abb. 33) weist deutlich eine schwache Modulation auf, welche durch die Streuung der Adsorbatschicht verursacht wird. Die Dicke der Schicht kann aus der Oszillationsperiode von  $\Delta q_z = 0.44 \text{ \AA}^{-1}$  gemäß  $d \approx \frac{2\pi}{\Delta q_z}$  als  $14.3 \text{ \AA}$  abgeschätzt werden.

Für eine quantitative Auswertung wurde ein relativ einfaches Strukturmodell für die Adsorbatschicht verwendet, da die Reflektivitätsdaten nur Informationen über die Projektion der Atome in  $z$ -Richtung enthalten, die Streuung der organischen Schicht verglichen mit der des Substrats sehr gering ist und die Rauigkeit der Goldoberfläche und die relativ hohen statischen und dynamischen Debye-Waller-Faktoren der organischen Schicht die Elektronendichteverteilung "verschmieren". Die beiden wichtigsten strukturellen Parameter sind der Bedeckungsgrad der **1**-Moleküle  $\Theta$ , der mit der Amplitude der Oszillationen korreliert ist, und die Dicke  $d$  der Monoschicht, mit welcher der Verkipfungswinkel  $\alpha$  der molekularen Ketten bezüglich der Oberflächennormalen direkt

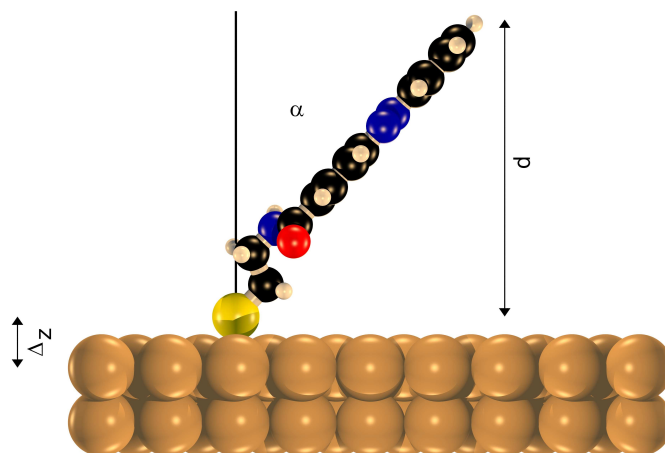


Abb. 34: Modell der Struktur einer Monoschicht von **1**-Molekülen auf einer Au(111)-Oberfläche.

bestimmt werden kann (s. Abb. 34). Die relativen Koordinaten der Atome in trans-konfigurierten **1**-Molekülen wurden mit der MM2-Methode [222] berechnet und sind feste Parameter. Zusätzlich wurde angenommen, daß der vertikale Abstand zwischen den Schwefelatomen und den Atomen an der Oberfläche des Au-Substrats  $2.2 \pm 0.4$  Å beträgt [223, 224], sowie, daß die Oberfläche nicht relaxiert, d. h., daß sich die Positionen der Au-Atome bei der Ausbildung der Bindungen nicht verändern. Weiterhin wurde eine Rauigkeit der Oberfläche von  $\sigma_{\text{rms}} = 0.95 \pm 0.40$  Å berücksichtigt, welche aus den Reflektivitätsdaten für die reine Au(111)-Oberfläche bestimmt worden war. Die statischen und dynamischen Fluktuationen der Atome in den **1**-Molekülen wurden durch den Debye-Waller-Faktor  $DW_{\text{Mol}}$  berücksichtigt. Davon ausgenommen wurde der Debye-Waller-Faktor der Schwefelatome  $DW_{\text{S}}$ . Der Debye-Waller-Faktor der Au-Atome wurde als  $0.6$  Å<sup>2</sup> angenommen [225]. Desweiteren wurden auch Modelle untersucht, bei denen die Schwefelatome an Au-Adatomen adsorbiert sind, wie es für bestimmte *n*-Alkylthiol-Monoschichten vorgeschlagen wurde [64]. Allerdings konnten dafür keine zufriedenstellenden Fits erhalten werden.

Die Parameter, welche dem besten Fit entsprechen, sind in Tab. 2 und die dazugehörige Elektronendichteverteilung ist in Abb. 35 dargestellt. Der Bedeckungsgrad beträgt  $\Theta = 0.33 \pm 0.05$  und ist somit in guter Übereinstimmung mit Werten von  $2/7$ , die in STM-Untersuchungen (Abs. 5.2) bestimmt wurden. Ein Bedeckungsgrad von  $1/7$ , welcher einem Molekül pro Einheitszelle entspräche, kann eindeutig ausgeschlossen werden. Da bei den Röntgenreflektivitätsmessungen durchschnittliche Bedeckungsgrade über makroskopische Oberflächenbereiche erhalten werden, weisen diese Ergebnisse darauf hin, daß die gesamte Oberfläche mit einer dichtgepackten Adsorbatschicht bedeckt ist. In der Elektronendichteverteilung können die sehr intensiven Peaks der obersten Gold-



schichten, ein deutlich schwächerer Peak der Schwefeladschicht sowie ein Bereich mit geringerer Elektronendichte, welcher durch die Ketten der **1**-Moleküle verursacht wird, beobachtet werden. Der Dicke der Monoschicht  $d$  von  $15.9 \pm 2.2$  Å entspricht ein Verkipfungswinkel von  $\alpha = 33.6 \pm 14.3^\circ$  bezüglich der Oberflächennormalen. Dabei wird angenommen, daß **1**-Moleküle eine Kettenlänge von  $16.4 \pm 1.6$  Å aufweisen. Für  $n$ -Alkylthiol-Monoschichten sind Verkipfungswinkel bezüglich der Oberflächennormalen von typischerweise  $30^\circ$  bekannt [2, 4]. Diese ergeben sich durch intermolekulare van-der-Waals-Wechselwirkungen. Die Verkipfung der **1**-Moleküle in den Monoschichten kann auf die gleiche Weise erklärt werden.

Parameter	Modell
$\Theta$	$0.33 \pm 0.05$
$d / \text{Å}$	$13.7 \pm 1.8$
$\alpha / ^\circ$	$33.6 \pm 14.3$
$\Delta z / \text{Å}$	$2.2 \pm 0.4$
$DW_S / \text{Å}^2$	$< 13$
$DW_{\text{Mol}} / \text{Å}^2$	$70 \pm 41$
$\chi^2$	0.63

Tab. 2: Parameter des besten Fits und zugehöriges  $\chi^2$  für eine Monoschicht von **1**-Molekülen auf einer Au(111)-Oberfläche.

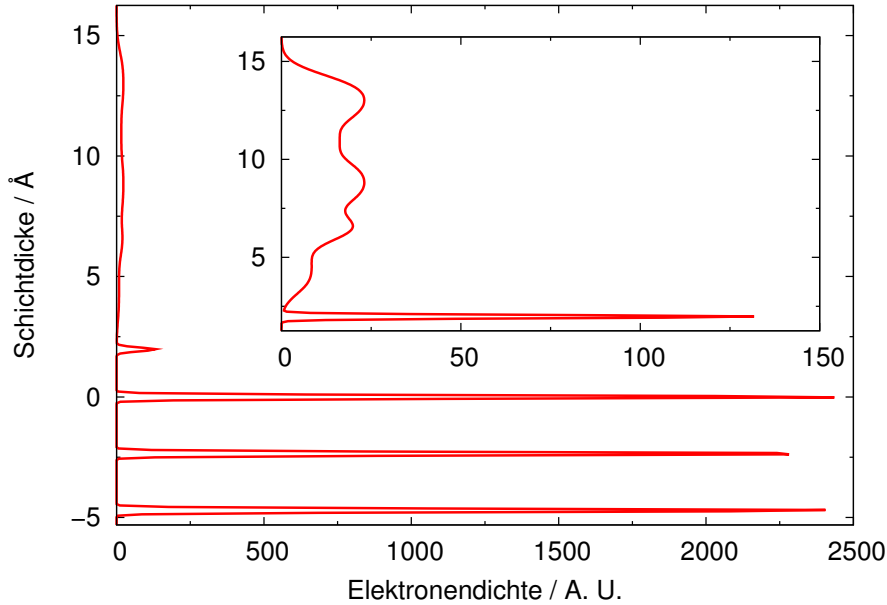


Abb. 35: Elektronendichteverteilung einer Monoschicht von **1**-Molekülen auf einer Au(111)-Oberfläche. Im Inset ist die Elektronendichteverteilung der molekularen Ketten vergrößert dargestellt.



### 5.3.2 Ellipsometrie

Die mittlere Filmdicke von **1**-Monoschichten auf einkristallinen Au(111)-Oberflächen wurde außerdem durch ellipsometrische Messung von 83 Spektren und anschließende Modellierung ( $A = 1.99 \pm 2.40$ ,  $B = -0.20 \pm 0.42 \mu\text{m}^2$ ,  $C = 0.02 \pm 0.04 \mu\text{m}^4$ ,  $D = 0.00 \pm 0.17 \mu\text{m}$ , mittlere Standardabweichung:  $1.02 \cdot 10^{-3}$ , s. a. Abs. 4.3.3) als  $15.7 \pm 3.6 \text{ \AA}$  bestimmt. Dieses Ergebnis ist in guter Übereinstimmung mit dem bei den Röntgenreflektivitätsmessungen (Abs. 5.3.1) erhaltenen Wert. Unter entsprechenden Annahmen für die Bindungslänge zwischen den Au- und den S-Atomen sowie für die Kettenlänge der **1**-Moleküle ergibt sich ein Verkippungswinkel der Moleküle in der Monoschicht relativ zur Oberflächennormalen von  $34.6 \pm 23.6^\circ$ .

## 5.4 (Photo)elektrochemische Untersuchungen

### 5.4.1 Reine Monoschichten

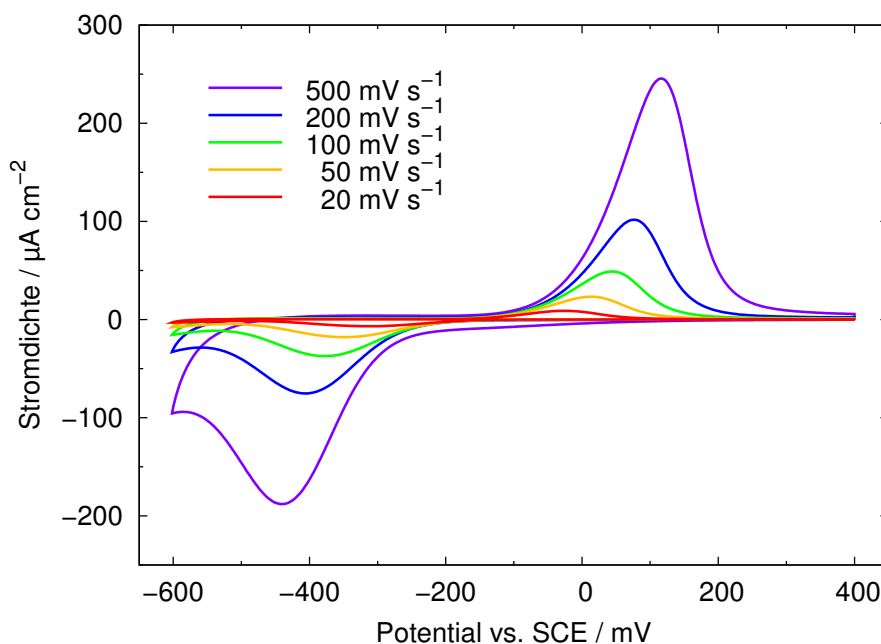


Abb. 36: Zyklovoltammogramme einer Monoschicht von **1**-Molekülen auf einer einkristallinen Au(111)-Oberfläche in 0.1 M NaClO<sub>4</sub> und Britton-Robinson-Puffer (pH = 4.95) in Abhängigkeit von der Meßgeschwindigkeit.

Bei zykl voltammetrischen Untersuchungen von **1**-Monoschichten auf Au(111)-Oberflächen wurde ein Paar von Redoxpeaks im Doppelschichtbereich beobachtet (s. Abb. 36). Dieses elektrochemische Verhalten ist vergleichbar mit dem von Adsorbatschichten von Verbindungen dieser Klasse auf polykristallinen Au-Elektroden [115–117, 119, 123, 124, 126, 127, 129].

Die Redoxeigenschaften der **1**-Monoschichten wurden systematisch untersucht. Die in den elektrochemischen Reaktionen transferierten Ladungsdichten wurden durch Integration der anodischen Peaks im ersten Potentialzyklus bestimmt. Dabei wurde jedes Experiment mit mehreren unabhängig voneinander präparierten Proben (typischerweise mindestens drei) durchgeführt und die erhaltenen Ladungsdichten gemittelt. Die Ladungsdichten der beiden Peaks sind unabhängig von der Meßgeschwindigkeit für alle untersuchten Elektrolyte. Dieses deutet darauf hin, daß die Bindung der **1**-Moleküle an die Goldoberfläche durch Chemisorption erfolgt. Außerdem sind die Ladungsdichten unabhängig von dem pH-Wert des Elektrolyten (Tab. 3). Daher werden die Redoxpeaks wie in den vorherigen Untersuchungen mit der reduktiven Protonierung bzw. oxidativen Deprotonierung der Azobenzolgruppen in der Monoschicht assoziiert.

	Meßgeschwindigkeit / mV/s				
	500	200	100	50	20
$\sigma_{pa} / \mu\text{C}/\text{cm}^2$	$68.5 \pm 1.0$	$71.0 \pm 1.7$	$69.8 \pm 2.1$	$66.8 \pm 3.6$	$62.9 \pm 4.0$

	pH					
	4.95	6.04	6.29	7.00	8.07	8.96
$\sigma_{pa} / \mu\text{C}/\text{cm}^2$	$64.9 \pm 4.3$	$69.5 \pm 5.0$	$72.8 \pm 9.4$	$71.2 \pm 11.7$	$67.0 \pm 1.0$	$70.7 \pm 5.2$

Tab. 3: Abhängigkeit der Ladungsdichte des anodischen Peaks von der Meßgeschwindigkeit bei pH = 4.95 (oben) und von dem pH-Wert (bei einer Meßgeschwindigkeit von 20 mV/s, unten).

Die mittlere Ladungsdichte des anodischen Peaks beträgt  $68.1 \pm 6.8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Unter der Annahme eines Bedeckungsgrades von 2/7, wie er bei der Auswertung der STM- und der Röntgenreflektivitätsuntersuchungen erhalten wird (Abs. 5.2 bzw. 5.3.1), resultiert im Mittel ein Ein-Elektronen-Transfer. Dieses steht in Widerspruch zu dem Zwei-Elektronen-Transferprozeß, der für physisorbiertes Azobenzol auf einer HOPG-Elektrode in wässrigen Elektrolyten beobachtet wird [6] (s. a. Abs. 2.4.4). Wird ein Ein-Elektronen-Transfer vorausgesetzt, ergibt sich aus der Ladungsdichte ein Bedeckungsgrad von  $(7.06 \pm 0.71) \cdot 10^{-10} \text{ mol}/\text{cm}^2$  bzw. eine Fläche pro Molekül in der Adsorbatschicht von  $23.5 \pm 2.4 \text{ \AA}^2$ . Diese Werte sind vergleichbar mit solchen, die in vorherigen Untersuchungen von azobenzolhaltigen Monoschichten auf polykristallinen Goldoberflächen erhalten wurden. Beispielsweise wurden Bedeckungsgrade von  $4.21 \cdot 10^{-10} \text{ mol}/\text{cm}^2$  [119, 129] bzw.  $6.21 \cdot 10^{-10} \text{ mol}/\text{cm}^2$  [12] bestimmt (unter der Annahme von Zwei-Elektronen-zwei-Protonen-Transferprozessen).

Neben den Untersuchungen von 1-SAMs auf einkristallinen Au(111)-Oberflächen wurden entsprechende elektrochemische Experimente auch an 1-Monoschichten auf polykristallinen Goldoberflächen (Au-Drähten) durchgeführt. Für derartige Proben wird eine deutlich geringere Ladungsdichte des anodischen Peaks von  $37.3 \pm 6.1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  ermittelt. Der Bedeckungsgrad hängt daher offensichtlich stark von der Morphologie des Substrats ab. Auf diese Weise ist es möglich, den Unterschied der Ladungsdichte im Vergleich zu [119] zu erklären, da in dieser Untersuchung gesputterte Au-Filme als Substrate verwendet wurden.

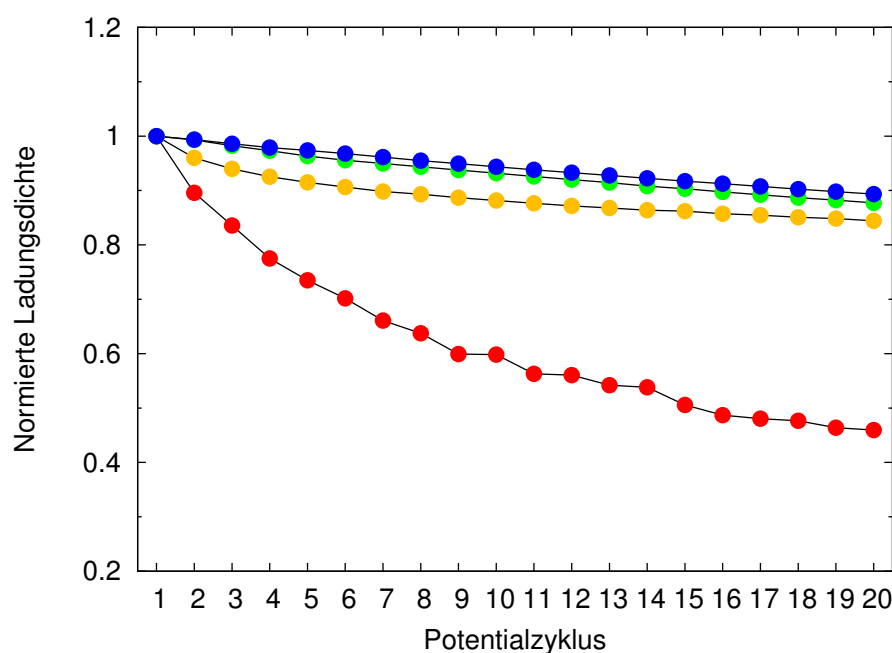


Abb. 37: Stabilität von 1-Monoschichten auf verschiedenen Au-Substraten. Dargestellt ist die normierte Ladungsdichte des anodischen Peaks als Funktion der Potentialzyklen (rot: polykristallines Au, 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; gelb: Au(111), 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; grün: Au(111), 0.1 M NaClO<sub>4</sub> und Britton-Robinson-Puffer (pH = 5.01); blau: Au(111), 0.1 M NaClO<sub>4</sub> und Britton-Robinson-Puffer (pH = 7.03)). Die Meßgeschwindigkeit betrug 20 mV/s.

Bei niedrigen pH-Werten wird eine Verringerung der Ladungsdichten des kathodischen und des anodischen Peaks im Verlauf von mehreren Potentialzyklen beobachtet (Abb. 37). In neutralen Elektrolyten nehmen die Ladungsdichten in einem deutlich geringeren Maße ab. Die Abnahme erfolgt für Monoschichten auf polykristallinen Oberflächen schneller als für solche auf (111)-orientierten Oberflächen. Außerdem ist sie bei niedrigen Meßgeschwindigkeiten stärker ausgeprägt als bei höheren (Abb. 38). Diese Effekte sind unabhängig von dem untersuchten Potentialbereich. Da beim Durchlaufen der Potentialzyklen im wesentlichen eine Abnahme der Ladungsdichte beobachtet werden kann, wird die Auswertung der Elektronentransferkinetik (s. u.) nur geringfügig beeinflusst. Die Abnahme steht im Gegensatz zu Beobachtungen in einer früheren Untersuchung von

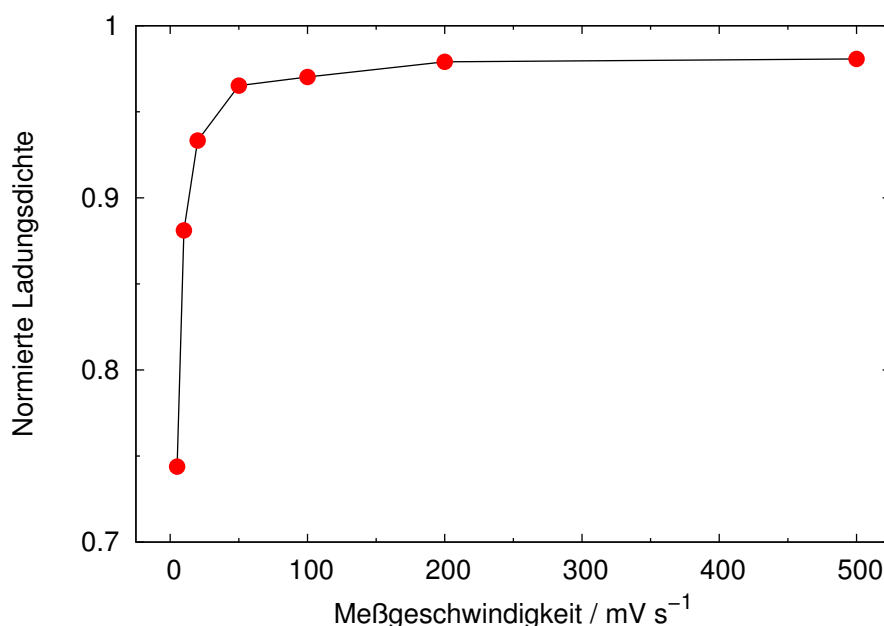


Abb. 38: Stabilität von Monoschichten von **1**-Molekülen auf Au(111)-Oberflächen in 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in Abhängigkeit von der Meßgeschwindigkeit. Dargestellt ist die normierte Ladungsdichte nach 20 Meßzyklen bezogen auf die im ersten Meßzyklus.

**1**-Monoschichten auf polykristallinem Gold, in der bei mehrfachen Potentialdurchläufen keine Veränderungen der Ladungsdichte festgestellt werden konnten [119]. Allerdings erfolgten diese Messungen hauptsächlich in neutralen oder basischen Elektrolyten. Außerdem wurde für Monoschichten von Molekülen dieser Klasse von Verbindungen nachgewiesen, daß der Bedeckungsgrad sowie die Stabilität der Schichten mit steigender Alkylkettenlänge zunehmen [129]. Die Verringerung der Ladungsdichte, d. h. die fortschreitende Deaktivierung der elektrochemischen Reaktivität der Azobenzolgruppen, könnte außerdem durch Nebenreaktionen, wie z. B. die reduktive Zersetzung der N=N-Bindung, bei der Anilinderivate entstehen [115,117], erklärt werden. Insgesamt erscheint die Beobachtung einer relativ geringen Stabilität der **1**-Monoschichten erklärbar. Die Annahme, daß die Redoxpeaks durch die reduktive Protonierung bzw. oxidative Deprotonierung der Azobenzolgruppe verursacht werden, wird durch die Abhängigkeit der Peakpotentiale von dem pH-Wert weiter unterstützt (Abb. 39). Das kathodische Peakpotential nimmt mit einer Steigung von  $-78.6$  mV/pH von niedrigen pH-Werten bis zu pH = 8 linear ab, bei höheren pH-Werten scheint es wieder anzusteigen. Im Gegensatz dazu weist das anodische Peakpotential nur einen vernachlässigbar geringen Abfall von  $6.8$  mV/pH in dem pH-Bereich zwischen 5 und 9 auf. Allerdings wird der anodische Peak in 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei einem deutlich positiveren Potential beobachtet. Das Mittelpunktspotential<sup>11</sup> steigt linear mit  $-51.5$  mV/pH zwischen pH = 1 und 8 bzw. mit  $-44.8$  mV/pH zwischen pH = 5 und 8 an. Neben der pH-Abhängigkeit konnten keine

<sup>11</sup>Das Mittelpunktspotential ist definiert als  $E_{pca} = (E_{pc} + E_{pa})/2$ .

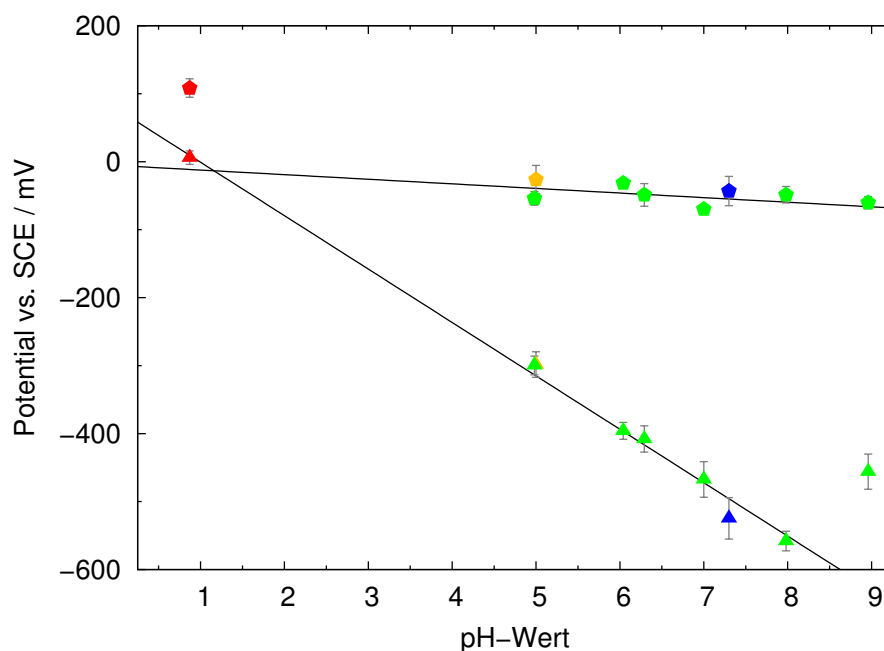


Abb. 39: Abhängigkeit des kathodischen Peakpotentials  $E_{pc}$  (Dreiecke) und des anodischen Peakpotentials  $E_{pa}$  (Fünfecke) von dem pH-Wert für **1**-Monoschichten in 0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (rot), Britton-Robinson-Puffer (gelb), 0.1 M  $\text{NaClO}_4$  und Britton-Robinson-Puffer (grün) sowie 0.1 M Phosphatpuffer bei pH = 7.3 (blau) bei einer Meßgeschwindigkeit von 20 mV/s.

Einflüsse von Komponenten des Elektrolyten auf die Elektrodenreaktionen festgestellt werden, was durch die hohe Packungsdichte der **1**-Monoschichten erklärt werden kann. Die geringe elektrochemische Reversibilität der Redoxreaktionen sowie der nahezu konstante Wert des anodischen Peakpotentials unterscheiden sich deutlich von der Abhängigkeit, die für Nernstsche Bedingungen zu erwarten ist ( $\approx -60 \text{ mV/pH}$ ), und für auf einer HOPG-Elektrode physisorbiertes Azobenzol tatsächlich auch beobachtet wird [6]. Allerdings wurden vergleichbare Abweichungen von dem idealen Verhalten auch in vorherigen Untersuchungen von azobenzolhaltigen Monoschichten festgestellt [115–117, 119, 123, 124, 126, 127, 129]. Diese wurden mit partiell protonierten Zuständen bzw. mit der kinetischen Hemmung der Protonierungs- bzw. Deprotonierungsreaktionen, welche durch die hohen Packungsdichten der Moleküle in den Adsorbatschichten und die größeren Abstände der Azobenzolgruppen von der Elektrodenoberfläche bewirkt wird, erklärt. Insbesondere kann die Diffusion von Protonen in die Monoschicht, die Voraussetzung für die reduktive Protonierung der Azobenzolgruppen ist, durch die hohen Packungsdichten teilweise blockiert werden. Im Gegensatz dazu sollte die Freisetzung von Protonen im Verlauf der Oxidation durch solche Effekte wesentlich schwächer beeinflusst werden. Beispielsweise wurden für **1**-Monoschichten auf polykristallinen Goldoberflächen deutlich größere Peakdifferenzen zwischen 400 und 700 mV festgestellt [119], was durch eine geringere Ordnung dieser SAMs bewirkt worden sein könnte. Außerdem ähneln die Werte solchen,

welche für einen azobenzolhaltigen Langmuir-Blodgett-Film beobachtet wurden [88,90]. In diesen Untersuchungen wurden noch größere Verschiebungen des kathodischen Peakpotentials, ein nahezu konstanter Wert des anodischen Peakpotentials im Bereich von pH = 5 bis 11 sowie eine Verschiebung des anodischen Peaks zu positiven Potentialen in Lösungen mit niedrigeren pH-Werten festgestellt.

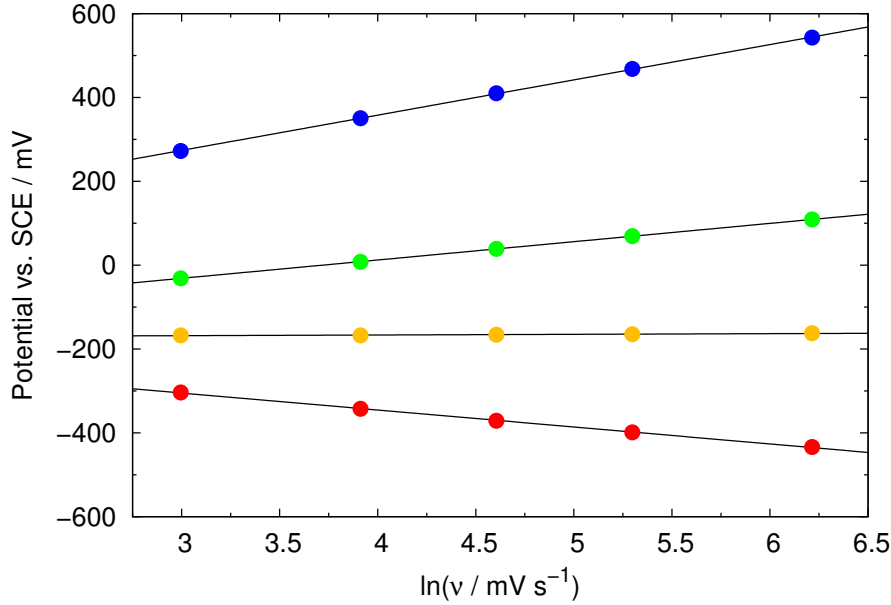


Abb. 40: Abhängigkeit des kathodischen Peakpotentials  $E_{pc}$  (rot), des Mittelpunktpotentials  $E_{p_{ca}}$  (gelb), des anodischen Peakpotentials  $E_{pa}$  (grün) und des Differenzpotentials  $\Delta E_{p_{ca}}$  (blau) von der Meßgeschwindigkeit  $\nu$  (0.1 M NaClO<sub>4</sub> und Britton-Robinson-Puffer, pH = 4.95).

Es wird eine exponentielle Abhängigkeit zwischen den Peakpotentials und der Meßgeschwindigkeit beobachtet (Abb. 40). Unter Verwendung der Laviron-Theorie [72, 115, 117] können die heterogenen Standardgeschwindigkeitskonstanten der Reduktions- ( $k_f$ ) bzw. der Oxidationsreaktion ( $k_b$ ) unter Verwendung der Gleichungen (49) und (50) für vollständig irreversible Bedingungen erhalten werden:

$$E_{pc} = E^{0'} - \frac{RT}{\alpha z F} \ln \left( \frac{\alpha z F \nu}{RT k_f} \right) \quad (49)$$

$$E_{pa} = E^{0'} + \frac{RT}{(1 - \alpha) z F} \ln \left( \frac{(1 - \alpha) z F \nu}{RT k_b} \right) \quad (50)$$

In diesen Gleichungen ist  $\alpha$  der Transferkoeffizient,  $z$  die Anzahl der transferierten Elektronen und  $\nu$  die Meßgeschwindigkeit. Die anderen Symbole haben ihre üblichen Bedeutungen. Zur Bestimmung der beiden Geschwindigkeitskonstanten werden das kathodische Peakpotential  $E_{pc}$ , das anodische Peakpotential  $E_{pa}$  und das Mittelpunktpotential  $E_{p_{ca}}$  als Funktionen des Logarithmus der Meßgeschwindigkeit mittels linearer

Regression gefittet. Unter der Annahme von potentialunabhängigen Transferkoeffizienten  $\alpha$  bzw.  $(1 - \alpha)$  ergeben sich Steigungen von  $RT/(\alpha zF)$  für die Reduktion sowie von  $RT/((1 - \alpha)zF)$  für die Oxidation. Um das Gleichgewichtsoberflächenpotential  $E^{0'}$  zu bestimmen, wird  $E_{p_{ca}}$  auf eine Meßgeschwindigkeit von 0 mV/s extrapoliert.

Für Messungen, die in 0.1 M NaClO<sub>4</sub> und Britton-Robinson-Puffer durchgeführt wurden, werden als Mittelwerte über alle pH-Werte  $\alpha z = 0.53 \pm 0.06$  bzw.  $(1 - \alpha)z = 0.57 \pm 0.06$  gefunden. Diese deuten darauf hin, daß es sich bei den geschwindigkeitsbestimmenden Schritten der reduktiven Protonierungs- bzw. oxidativen Deprotonierungsreaktionen um Ein-Elektronen-Transferprozesse und nicht um Zwei-Elektronen-Transferprozesse handelt, wie sie für physisorbiertes Azobenzol nachgewiesen wurden [6]. Ein Zwei-Elektronen-Transfer für alle Azobenzoleinheiten in der Monoschicht kann eindeutig ausgeschlossen werden. Frühere Untersuchungen der Transferkoeffizienten für Monoschichten einer Verbindung dieser Klasse auf polykristallinem Gold ergaben stark von dem pH-Wert abhängende Werte zwischen 0.57 und 1.42 [115,117], d. h. es wurden ebenfalls deutliche Abweichungen von einem Zwei-Elektronen-Transfer festgestellt.

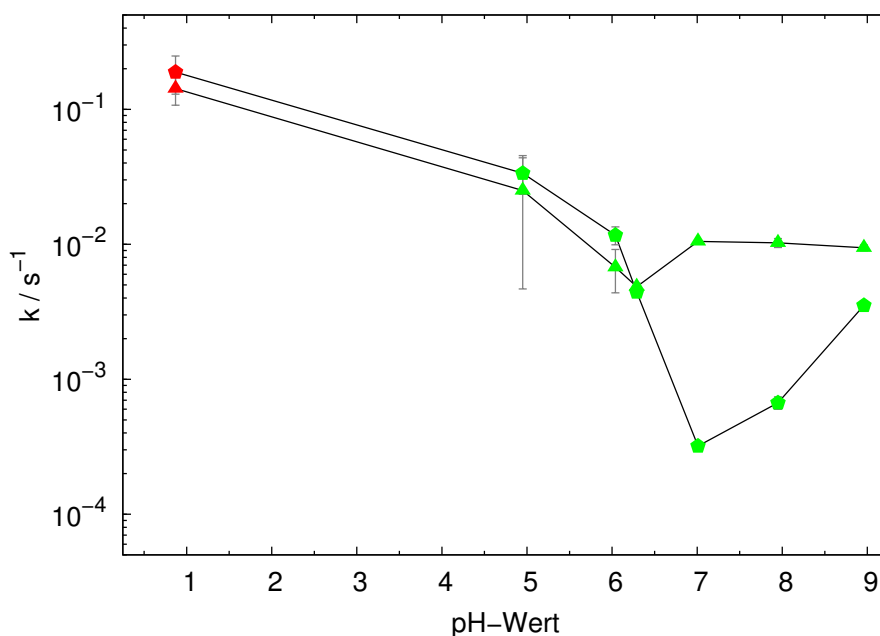


Abb. 41: Abhängigkeit der mittleren heterogenen Standardgeschwindigkeitskonstanten des Elektronentransfers für die Reduktion  $k_f$  (Dreiecke) und die Oxidation  $k_b$  (Fünfecke) von dem pH-Wert für Monoschichten von **1** auf Au(111)-Oberflächen in 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (rot) bzw. 0.1 M NaClO<sub>4</sub> und Britton-Robinson-Puffer (grün).

Die Abhängigkeit der mittleren Standardgeschwindigkeitskonstanten des Elektronentransfers von dem pH-Wert ist in Abb. 41 dargestellt. Die mittlere Geschwindigkeitskonstante der reduktiven Protonierungsreaktion  $k_f$  nimmt von niedrigeren zu höheren pH-Werten ab, weist dabei allerdings bei pH = 6.29 ein lokales Minimum mit  $4.8 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  auf. Diejenige der oxidativen Deprotonierungsreaktion ( $k_b$ ) nimmt linear mit dem

pH-Wert ab, besitzt bei  $\text{pH} = 7.01$  ein Minimum von  $0.3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  und steigt bei höheren pH-Werten wieder an. Wie für reduktive Protonierungsreaktionen zu erwarten ist, verläuft die Hinreaktion in sauren Medien schneller und wird bei höheren pH-Werten langsamer. Der Anstieg der Geschwindigkeit der Oxidationsreaktion bei größeren pH-Werten als 7.01 deutet auf eine Veränderung des Mechanismus dieses Prozesses hin. Eine qualitativ vergleichbare Abhängigkeit wurde in [119] beobachtet. Allerdings wurden in dieser Arbeit für **1**-Monoschichten auf polykristallinen Au-Substraten deutlich geringere Werte der Geschwindigkeitskonstanten festgestellt (z. B.  $k = 4.7 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  bei  $\text{pH} = 4.4$ ). Für unsubstituiertes Azobenzol ergaben sich Werte zwischen 1 und  $1000 \text{ s}^{-1}$  [6]. Die relativ geringen Reaktionsgeschwindigkeiten können durch den großen Abstand der Azobenzolgruppen von der Goldoberfläche sowie durch sterische Behinderungen der Redoxreaktionen, welche durch die dichtgepackte Struktur der **1**-Moleküle in den Monoschichten hervorgerufen werden, erklärt werden. In einer Arbeit an ferrocenhaltigen Monoschichten wurde eine Abnahme von  $-\ln k$  mit steigender Kettenlänge von  $0.9 \text{ \AA}^{-1}$  für Alkane und von  $0.57 \text{ \AA}^{-1}$  für  $\pi$ -konjugierte Moleküle festgestellt [226]. Der Abstand der NN-Gruppe von dem Schwefelatom in **1**-Molekülen beträgt ca.  $10.8 \text{ \AA}$  (MM2 [222]). Daher sollten unter der Annahme, daß der Elektronentransfer durch die molekulare Kette erfolgt, für **1**-Monoschichten Geschwindigkeitskonstanten erhalten werden, die um drei bis vier Größenordnungen geringer sind als für Azobenzolmoleküle in planarer Adsorptionsgeometrie auf der Au-Oberfläche. Für einen direkten Tunnelprozeß würde der Abstand ca.  $9 \text{ \AA}$  betragen (vgl. mit Abs. 5.3.1 und 5.3.2), allerdings ergäben sich ähnliche Verringerungen der Geschwindigkeitskonstanten des Elektronentransfers.

Die Beobachtung eines durchschnittlichen Ein-Elektronen-Transfers pro Molekül kann auf verschiedene Weise erklärt werden. Zum einen könnte es sein, daß im Gegensatz zum elektrochemischen Verhalten von reinem Azobenzol in **1**-Monoschichten nur ein Elektron pro Molekül transferiert wird, wobei entweder radikalische oder partiell geladene Adsorbatmoleküle entstehen. Desweiteren könnten die Moleküle in den Monoschichten Dimere ausbilden. Die geringen Distanzen zwischen benachbarten Molekülen in dichtgepackten **1**-Monoschichten sowie die elektronische Kopplung mit dem metallischen Substrat würden solche Effekte deutlich wahrscheinlicher machen als für physisorbiertes Azobenzol. Dieses Modell wäre auch in Übereinstimmung mit einer unvollständigen Reduktion, wie sie sich durch Auswertung der Reaktionskinetik ergibt. Allerdings könnte ein durchschnittlicher Ladungstransfer von einem Elektron pro Molekül auch durch eine heterogene Struktur der Adsorbatschicht verursacht werden, in der ungefähr die Hälfte aller Moleküle einen Zwei-Elektronen-Transferprozeß eingehen. Heterogenitäten auf größerer Skala, d. h. redoxaktive und -inaktive Bereiche in den Monoschichten sind unwahrscheinlich, da z. B. die Ladungsdichten der Redoxpeaks gut reproduzierbar sind. Außerdem deuten STM-Messungen (Abs. 5.2) auf die Existenz von zwei ungleichen Adsorptionspositionen auf der Au(111)-Oberfläche hin. Diese könnten prinzipiell ein unterschiedliches Redoxverhalten verursachen. Allerdings unterscheidet sich der vertikale Abstand der Azobenzolgruppen von der Substratoberfläche bei diesen beiden Adsorptions-



positionen nur geringfügig.

Bei den Untersuchungen in 0.1 M NaClO<sub>4</sub> und Britton-Robinson-Puffer ergeben sich mittlere Halbwertsbreiten von  $143 \pm 28$  mV für den kathodischen Peak und von  $128 \pm 12$  mV für den anodischen Peak, wohingegen in 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> deutlich geringere Halbwertsbreiten von  $94 \pm 12$  mV für den kathodischen Peak und von  $71 \pm 7$  mV für den anodischen Peak festgestellt werden. Die Halbwertsbreiten sind wesentlich größer als für Redoxreaktionen von chemisorbierten Substanzen unter idealen Bedingungen zu erwarten ist (s. a. Abs. 2.4.3). Abweichungen können durch eine hohe Packungsdichte der Moleküle in den Monoschichten [115] und daraus resultierende abstoßende Wechselwirkungen zwischen den Azobenzolgruppen, durch Veränderungen der Struktur der Monoschichten im Verlauf der Redoxreaktionen [3] oder durch Heterogenitäten der Monoschichten und dadurch bewirkte Beeinflussungen der redoxaktiven Gruppen [12] verursacht werden. Außerdem könnten die in den STM-Messungen beobachteten unterschiedlichen Bindungspositionen der Moleküle in den SAMs zu einer Verbreiterung der Peaks führen. In anderen Untersuchungen [115–117, 119, 124, 129] wurden vergleichbare bzw. noch größere Halbwertsbreiten der Redoxpeaks gefunden, insbesondere auch für **1**-Monoschichten auf polykristallinen Au-Oberflächen. Die bei den Messungen in 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gefundenen relativ geringen Halbwertsbreiten können eventuell durch eine Reduzierung der abstoßenden intermolekularen Wechselwirkungen in der Monoschicht durch die Protonierung der Azobenzoleinheiten erklärt werden.

Die Doppelschichtkapazität wurde bei Potentialen oberhalb der Redoxpeaks bestimmt (typischerweise zwischen 325 und 375 mV). Sie beträgt für die Messungen in 0.1 M NaClO<sub>4</sub> und Britton-Robinson-Puffer  $12.4 \pm 2.9$  μF/cm<sup>2</sup> und ist unabhängig von dem pH-Wert. Die Doppelschichtkapazität ist in guter Übereinstimmung mit Werten, welche für Monoschichten von ähnlichen Molekülen auf polykristallinem Gold festgestellt wurden [116]. Außerdem besitzen Monoschichten von *n*-Alkylthiolen auf Au-Substraten vergleichbare Doppelschichtkapazitäten, die abhängig von der Kettenlänge der Adsorbatmoleküle sind. Für *n*-Octanthiol wurde beispielsweise ein Wert von  $\approx 2$  μF/cm<sup>2</sup> beobachtet [227]. Die Dielektrizitätskonstante der Monoschichten kann unter der Annahme eines Plattenkondensatormodells aus der Doppelschichtkapazität und der Dicke der Adsorbatschicht bestimmt werden. Die Schichtdicke wurde zum einen durch Auswertung der Röntgenreflektivitätsmessungen (Abs. 5.3.1) und zum anderen in ellipsometrischen Experimenten (Abs. 5.3.2) erhalten. Mit diesen Werten ergibt sich eine Dielektrizitätskonstante von  $22.3 \pm 8.3$  (aus den Röntgenreflektivitätsmessungen) bzw.  $22.1 \pm 10.2$  (aus den ellipsometrischen Experimenten). Für Monoschichten von Substanzen dieser Klasse auf polykristallinen Au-Substraten wurden vergleichbare Werte gefunden [116]. Dabei wurden allerdings die Dicken der SAMs nicht direkt bestimmt, und angenommen, daß sich die Dicke der Monoschichten pro zusätzlicher CH<sub>2</sub>-Gruppe um 1.3 Å vergrößert. Für Monoschichten von *n*-Alkylthiolen auf Gold wurden Dielektrizitätskonstanten von ungefähr 2.6 bestimmt [227]. Die im Vergleich dazu deutlich größeren Werte können durch die relativ großen π-Elektronensysteme in den Adsorbatmolekülen erklärt werden.

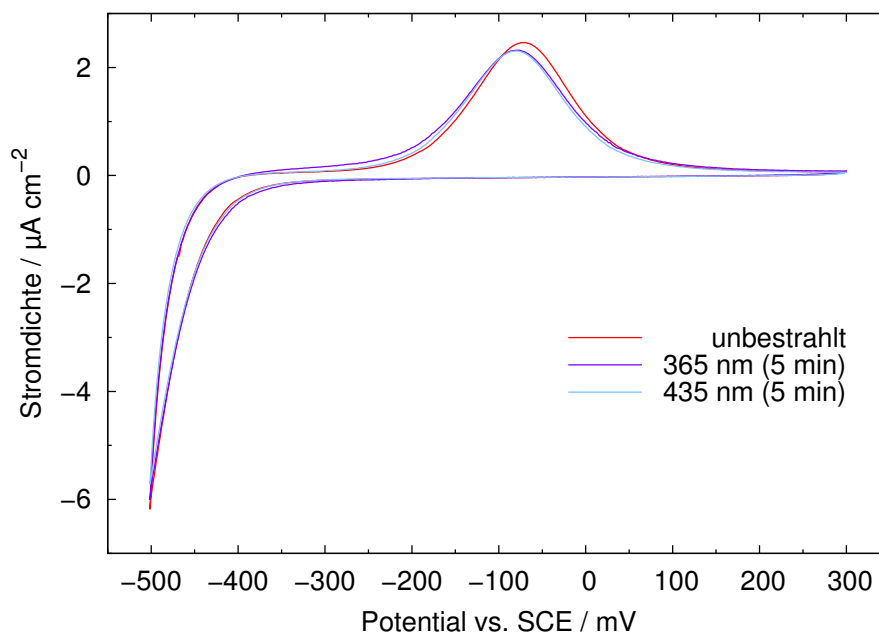


Abb. 42: Photobestrahlungsexperiment für eine Monoschicht aus **1**-Molekülen auf einer Au(111)-Oberfläche in 0.1 M NaClO<sub>4</sub> und Britton-Robinson-Puffer (pH = 7.03) bei einer Meßgeschwindigkeit von 20 mV/s.

Für **1**-Monoschichten auf Au(111)-Oberflächen wurden photoelektrochemische Experimente durchgeführt, bei denen versucht wurde, die trans-cis- bzw. cis-trans-Photoisomerisation der Azobenzolgruppen durch Bestrahlung mit UV-Licht oder blauem Licht auszulösen und damit Veränderungen der Struktur der Adsorbatschichten bzw. der elektrochemischen Reaktivität zu bewirken. Diese Untersuchungen erfolgten in allen Elektrolyten und bei sämtlichen pH-Werten. Dabei konnten allerdings keine oder nur äußerst geringe Veränderungen der Form der Zyklovoltammogramme festgestellt werden. In Abb. 42 und 43 ist ein Experiment dargestellt, mit dem die maximalen photoinduzierten Veränderungen der elektrochemischen Eigenschaften von **1**-Monoschichten abgeschätzt werden können. In diesem Experiment wurden die Potentialgrenzen so gewählt, daß die reduktive Protonierung der Azobenzolgruppen nur teilweise erfolgen konnte. Zunächst wurde ein zyklisches Voltammogramm mit zwei Potentialdurchläufen ohne Bestrahlung der Probe gemessen, anschließend wurde die Probe mehrfach abwechselnd mit UV-Licht (365 nm) bzw. blauem Licht (435 nm) für 5 min bestrahlt und jeweils ein weiteres Zyklovoltammogramm aufgezeichnet. Dabei wurde die Probe auch während der Messungen bestrahlt. In Abb. 43 sind die im Verlauf der Messung erhaltenen Ladungsdichten des anodischen Peaks dargestellt. Im Verlauf der Messungen wurde eine ähnliche Abnahme der Ladungsdichte beobachtet wie schon vorher diskutiert. Allerdings konnte bei der Bestrahlung mit UV-Licht eine geringfügige Verbreiterung des anodischen Peaks und eine damit verbundene Vergrößerung der Ladungsdichte festgestellt werden. Unter der Annahme einer exponentiellen Verringerung der Ladungsdichte des anodischen Peaks in

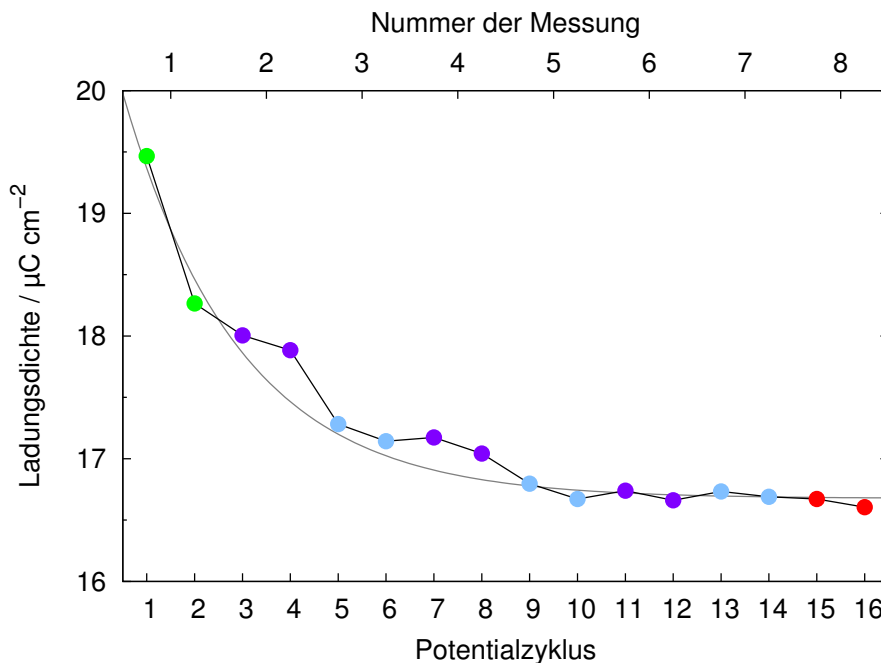


Abb. 43: Ladungsdichte des anodischen Peaks für eine **1**-Monoschicht auf einer Au(111)-Oberfläche in 0.1 M NaClO<sub>4</sub> und Britton-Robinson-Puffer (pH = 7.03) bei einer Meßgeschwindigkeit von 20 mV/s (grün: zu Beginn des Experiments, unbestrahlte Probe, violett: UV-Bestrahlung (365 nm, 5 min), blau: Bestrahlung mit blauem Licht (435 nm, 5 min), rot: unbestrahlt).

Abhängigkeit von den Potentialzyklen für die nicht mit UV-Licht bestrahlte Probe ergeben sich für die mit UV-Licht bestrahlte Probe Ladungsdichten, die um durchschnittlich  $0.17 \mu\text{C/cm}^2$  bzw. um 0.9% größer sind als zu erwarten.

Insgesamt ist also festzustellen, daß die trans-cis-Photoisomerisation der Azobenzolgruppen in **1**-Monoschichten auf Au(111) praktisch nicht nachgewiesen werden kann. Dieses Ergebnis kann durch sterische Behinderung erklärt werden und steht in Übereinstimmung mit vorherigen Untersuchungen von azobenzolhaltigen Monoschichten [7,137]. Allerdings könnten die geringen Veränderungen der Ladungsdichte durch Photoisomerisationsprozesse von einzelnen Molekülen, die sich an Defektstellen in der Monoschicht befinden, verursacht werden. Da die Anzahl der Defekte in derartigen, innerhalb von relativ kurzen Zeiten präparierten SAMs vergleichsweise hoch sein sollte, könnte ein höherer Grad an Unordnung innerhalb der Monoschichten eine größere Fähigkeit zur Photoisomerisation bewirken.

### 5.4.2 Gemischte Monoschichten

Neben den reinen Monoschichten von **1**-Molekülen wurden auch gemischte Monoschichten dieser Substanz mit verschiedenen *n*-Alkylthiolen (*n*-Butanthiol, *n*-Hexanthiol, *n*-Octanthiol und *n*-Dodecanthiol) bzw. *N*-Acetylcysteamin auf einkristallinen Au(111)-Oberflächen untersucht. Dafür wurden die SAMs in den meisten Experimenten durch Koadsorption aus Lösungen mit unterschiedlichen relativen Konzentrationen auf den Substraten präpariert. Diese Lösungen enthielten bei einer Gesamtkonzentration von 1 mM relative Konzentrationen der **1**- und der Spacermoleküle von 1 : 4, 1 : 9, 1 : 49, 1 : 99 oder 1 : 499. Außerdem wurden einige Versuche durchgeführt, bei denen die gemischten Monoschichten durch Präparation von *n*-Alkylthiolmonoschichten (in 1 mM Lösungen) gefolgt von der Austauschadsorption durch **1**-Moleküle (in 1 mM Lösungen) hergestellt wurden (s. a. Abs. 2.3.3). Die auf diese Weise präparierten gemischten Monoschichten wiesen allerdings vergleichsweise große Inhomogenitäten auf. Daher werden in diesem Abschnitt nur die mittels Koadsorption hergestellten Monoschichten diskutiert. Die Untersuchungen erfolgten in unterschiedlichen Elektrolyten (z. B. in 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0.1 M NaClO<sub>4</sub>, 0.1 M NaClO<sub>4</sub> und Britton-Robinson-Puffer, Britton-Robinson-Puffer sowie 0.1 M Phosphatpuffer).

0.1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			Britton-Robinson-Puffer (pH = 5.0)		
	$E_{pc}$ / mV	$E_{pa}$ / mV		$E_{pc}$ / mV	$E_{pa}$ / mV
6	29 ± 11	85 ± 7	6	−324 ± 29	−85 ± 22
8	27 ± 14	89 ± 25	8	−315 ± 28	−65 ± 20
12		182 ± 14	12		225 ± 9

0.1 M NaClO <sub>4</sub>			0.1 M Phosphatpuffer (pH = 7.3)		
	$E_{pc}$ / mV	$E_{pa}$ / mV		$E_{pc}$ / mV	$E_{pa}$ / mV
6	−252 ± 31	122 ± 29	6	−533 ± 32	−46 ± 24
8		229 ± 27	8		84 ± 20
12		378 ± 10	12		217 ± 24

Tab. 4: Potentiale der Redoxpeaks für gemischte Monoschichten von **1** und verschiedenen *n*-Alkylthiolen (6: *n*-Hexanthiol, 8: *n*-Octanthiol, 12: *n*-Dodecanthiol) auf Au(111)-Oberflächen in unterschiedlichen Elektrolyten. Wenn das Reduktionspotential nicht angegeben ist, wird die Reaktion durch die Wasserstoffentwicklung überlagert, so daß eine eindeutige Bestimmung nicht möglich ist. Die Meßgeschwindigkeit betrug 20 mV/s.

Wie auch für reine Monoschichten von **1** auf Au(111)-Oberflächen wurden für gemischte Monoschichten mit *n*-Alkylthiolen ein Paar von Redoxpeaks beobachtet, welche durch die reduktive Protonierung bzw. oxidative Deprotonierung der Azobenzolgruppen verursacht werden. Die Peakpotentiale scheinen nicht von den relativen Konzentrationen der beiden Substanzen in den Lösungen abzuhängen, was auch den Beobachtungen in [126] entspricht. Die für unterschiedliche Elektrolyte bestimmten Potentiale der Redoxpeaks sind in Tab. 4 dargestellt.

Die Redoxpotentiale der gemischten Monoschichten mit *n*-Hexanthiol sind vergleichbar mit denen, die für reine **1**-Monoschichten gefunden wurden. Die Reversibilität der Redoxreaktionen wird durch die relativ kurzkettigen Moleküle offenbar nicht beeinflusst. Gemischte Monoschichten mit *n*-Octanthiol verhalten sich in sauren Elektrolyten (in 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder Britton-Robinson-Puffer bei einem pH-Wert von 5.0) ähnlich. Auch in [126] wurden bei Untersuchungen von gemischten Monoschichten von **1** und *n*-Octanthiol in Phosphatpuffer (pH = 5.5) identische Peakpotentiale wie für reine **1**-Monoschichten bestimmt. Im Gegensatz dazu werden in neutralen Elektrolyten (in 0.1 M NaClO<sub>4</sub> oder Phosphatpuffer) deutlich größere Peakseparationen beobachtet. In **1**-Molekülen beträgt der Abstand des Schwefelatoms von der NN-Gruppe etwa 10.8 Å (MM2 [222]), wohingegen für *n*-Hexanthiolmoleküle ein Abstand zwischen dem Schwefelatom und dem Ende der Alkylkette von ca. 9.0 Å und für *n*-Octanthiolmoleküle einer von etwa 11.6 Å erhalten werden. Unter der Annahme, daß die unterschiedlichen Adsorbatmoleküle ähnliche Verkipfungswinkel auf der Substratoberfläche besitzen (s. Abs. 5.3.1 und 5.3.2, [4]), kann gefolgert werden, daß die Redoxreaktionen der Azobenzolgruppen in gemischten Monoschichten mit *n*-Octanthiol deutlich stärkeren sterischen Beeinträchtigungen unterliegen können als in solchen mit *n*-Hexanthiol. Für gemischte Monoschichten mit *n*-Dodecanthiol wurden noch größere Differenzen zwischen den Peakpotentialen beobachtet als für diejenigen mit den beiden kürzerkettigen *n*-Alkylthiolen. Dieses kann durch stärker ausgeprägte sterische Effekte erklärt werden, da die Kettenlänge von *n*-Dodecanthiolmolekülen ca. 16.8 Å (MM2 [222]) beträgt und somit größer als die von **1**-Molekülen ist. Der relativ große Einfluß der Länge der *n*-Alkylthiolspacermoleküle auf die Kinetik der Redoxreaktionen der Azobenzolgruppen deutet darauf hin, daß die **1**-Moleküle in den gemischten Monoschichten in relativ kleinen Domänen in einer Matrix aus *n*-Alkylthiolmolekülen vorliegen, da in diesem Fall sterische Effekte besonders stark ausgeprägt sein sollten.

Die bei Messungen von auf identische Weise präparierten gemischten Monoschichten in verschiedenen Elektrolyten bestimmten Ladungsdichten unterscheiden sich wie zu erwarten nicht. Die Abhängigkeit der Ladungsdichte des anodischen Peaks von den relativen Konzentrationen der **1**- und *n*-Alkylthiolmoleküle in den Präparationslösungen ist in Abb. 44 dargestellt. Für die gemischten Monoschichten wird mit abnehmender Konzentration der **1**-Moleküle in den Lösungen eine deutliche Verringerung der Ladungsdichte festgestellt. Dieses entspricht dem Ergebnis einer vorherigen Untersuchung von gemischten Monoschichten von **1** und *n*-Octanthiol [126]. Die Oberflächenkonzentrationen

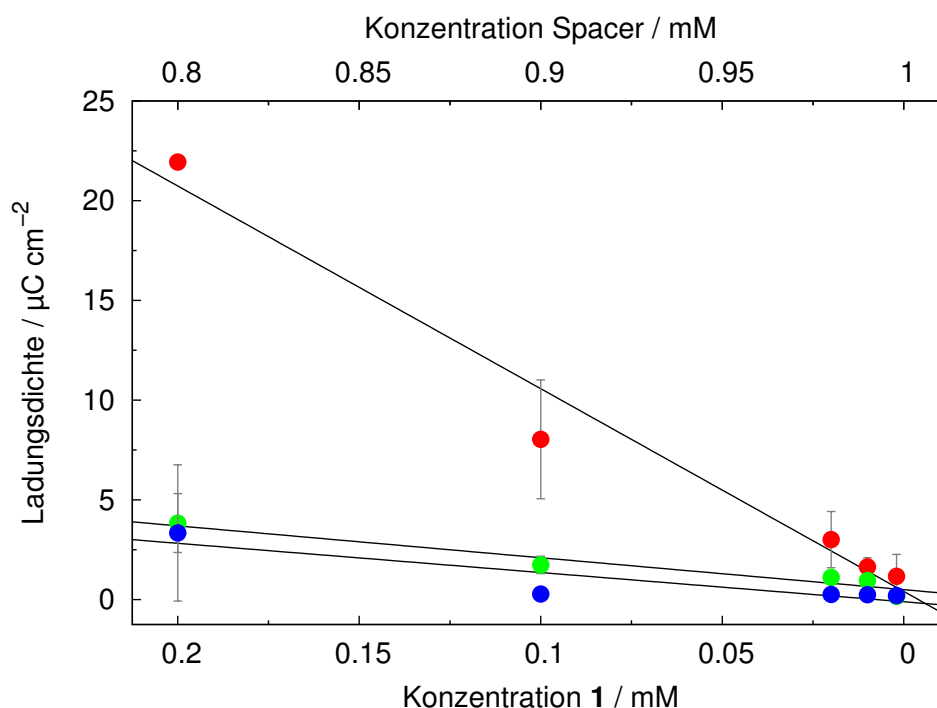


Abb. 44: Abhängigkeit der Ladungsdichten des anodischen Peaks von den relativen Konzentrationen von **1** und verschiedenen *n*-Alkylthiolen in den Lösungen, in denen die gemischten Monoschichten auf Au(111)-Substraten präpariert wurden (rot: *n*-Hexanthiol, grün: *n*-Octanthiol, blau: *n*-Dodecanthiol). Die Untersuchungen wurden in unterschiedlichen Elektrolyten (0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0.1 M NaClO<sub>4</sub>, Britton-Robinson-Puffer (pH = 5) sowie Phosphatpuffer (pH = 7.3)) bei einer Meßgeschwindigkeit von 20 mV/s durchgeführt.

von **1** hängen allerdings stark von dem verwendeten *n*-Alkylthiol ab. Gemischte Monoschichten mit *n*-Hexanthiol, die in Lösungen mit einer Konzentration von **1** von 0.2 mM und einer von *N*-Acetylcysteamin von 0.8 mM hergestellt wurden, weisen eine Ladungsdichte des anodischen Peaks auf, welche um einen Faktor von  $0.32 \pm 0.03$  niedriger ist als für reine **1**-Monoschichten. Im Gegensatz dazu ergeben sich für die entsprechenden Monoschichten mit *n*-Octanthiol bzw. *n*-Dodecanthiol Ladungsdichten des anodischen Peaks, die um einen Faktor von  $0.06 \pm 0.02$  bzw.  $0.05 \pm 0.05$  geringer sind. Dieser Unterschied könnte durch die deutlich größeren sterischen Beeinträchtigungen der Redoxreaktionen der Azobenzolgruppen in den gemischten Monoschichten der beiden längerkettigen Verbindungen erklärt werden. Allerdings wäre es auch möglich, daß die Konzentration der **1**-Moleküle in den gemischten Monoschichten mit *n*-Hexanthiol im Vergleich zu denen der beiden anderen Substanzen tatsächlich wesentlich größer ist. Dieses erscheint aber in Hinblick auf die größere Mobilität der *n*-Hexanthiolmoleküle als fraglich.

Die Doppelschichtkapazitäten der gemischten Monoschichten von **1** und den *n*-Alkylthiolen sind vergleichbar mit der von reinen **1**-Monoschichten (Abs. 5.4.1). Eine Abhängigkeit von den Konzentrationen der Substanzen in den gemischten Monoschichten kann wegen der relativ großen Streuungen der Meßwerte nicht festgestellt werden. Wiederum ist anzunehmen, dass die Doppelschichtkapazitäten hauptsächlich durch die **1**-Moleküle bewirkt werden, da *n*-Alkylthiol-Monoschichten auf Au-Substraten typischerweise geringere Doppelschichtkapazitäten aufweisen (s. a. Abs. 5.4.1, [227]).

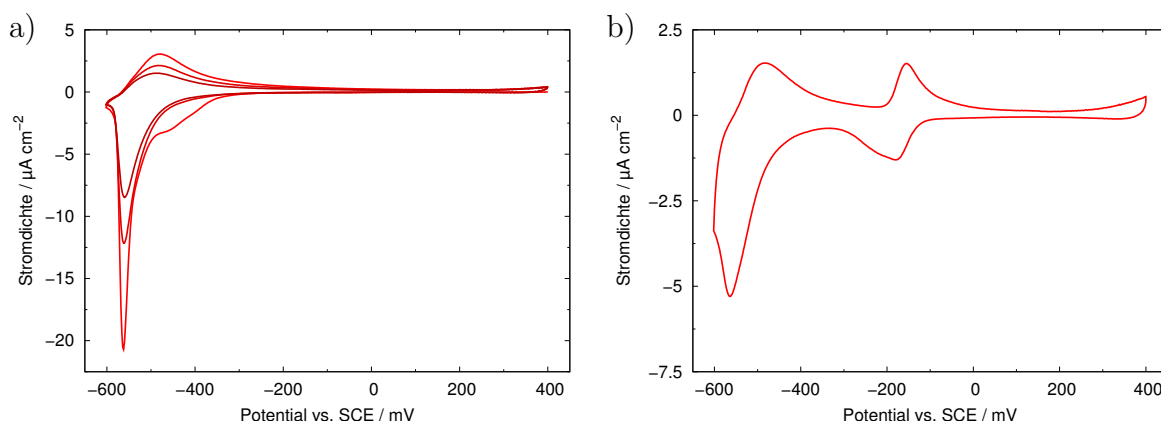


Abb. 45: a) Monoschicht von *N*-Acetylcysteamin (1 mM), b) gemischte Monoschicht von **1** und *N*-Acetylcysteamin (0.2 : 0.8 mM) auf einer Au(111)-Oberfläche in 0.1 M NaClO<sub>4</sub> und Britton-Robinson-Puffer (pH = 5.05). Die Meßgeschwindigkeit betrug 20 mV/s.

Gemischte Monoschichten von **1** und *N*-Acetylcysteamin auf Au(111)-Einkristallen wurden in 0.1 M NaClO<sub>4</sub> und Britton-Robinson-Puffer in dem pH-Bereich zwischen 5 und 9 untersucht. Ein entsprechendes Zyklovoltammogramm ist in Abb. 45b dargestellt. Die Potentiale der Redoxpeaks sind unabhängig von den Konzentrationen der beiden Substanzen, hängen allerdings stark von dem pH-Wert ab (Abb. 46). Für den kathodischen Peak wird in dem pH-Bereich zwischen 5 und 8 eine Abnahme um  $-82.3 \text{ mV/pH}$  beobachtet. Bei pH = 9 wird das Reduktionspotential wieder größer. Im Gegensatz dazu bleibt das anodische Peakpotential zwischen pH = 5 und 9 mit einer Steigung von  $5.7 \text{ mV/pH}$  nahezu konstant. Das Mittelpunktspotential weist in dem pH-Bereich zwischen 5 und 8 eine Steigung von  $-38.4 \text{ mV/pH}$  auf. Qualitativ ist dieses Verhalten mit demjenigen von reinen **1**-Monoschichten (Abs. 5.4.1) vergleichbar, allerdings ist das kathodische Peakpotential um  $83 \pm 12 \text{ mV}$  in Richtung positiverer und das anodische Peakpotential um  $-32 \pm 14 \text{ mV}$  in Richtung negativerer Potentiale verschoben. Daher wird in dem untersuchten pH-Bereich eine um  $115 \pm 18 \text{ mV}$  geringere Peakseparation als für reine **1**-Monoschichten beobachtet, was einer deutlich größeren elektrochemischen Reversibilität entspricht. Dieses kann durch eine geringere sterische Beeinträchtigung des Protonentransfers in den gemischten Monoschichten erklärt werden.

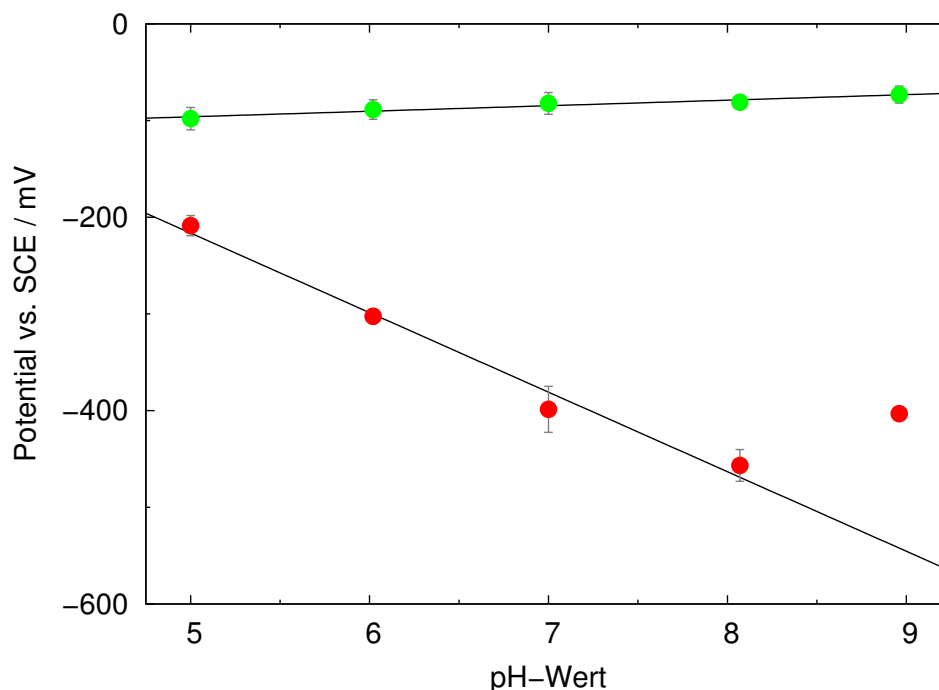


Abb. 46: Abhängigkeit des kathodischen (rot) und des anodischen Peakpotentials (grün) von dem pH-Wert für gemischte Monoschichten von **1** und *N*-Acetylcysteamin auf einer Au(111)-Oberfläche in 0.1 M NaClO<sub>4</sub> und Britton-Robinson-Puffer. Die Meßgeschwindigkeit betrug 20 mV/s.

In Abb. 47 sind die Ladungsdichten des anodischen Peaks in Abhängigkeit von den relativen Konzentrationen der **1**- und der *N*-Acetylcysteaminmoleküle in den Präparationslösungen dargestellt. Sie sind deutlich geringer als im Vergleich zu reinen Monoschichten zu erwarten wäre. Für Monoschichten, die in Lösungen mit Konzentrationen der **1**-Moleküle von 0.5 bzw. 0.2 mM und Konzentrationen der *N*-Acetylcysteaminmoleküle von 0.5 bzw. 0.8 mM präpariert wurden, werden Ladungsdichten erhalten, welche um einen Faktor von  $0.28 \pm 0.06$  bzw.  $0.12 \pm 0.06$  geringer sind als für reine **1**-Monoschichten. Diese Werte sind eher mit denen für gemischte Monoschichten mit *n*-Hexanthiol vergleichbar als mit denen für derartige Monoschichten mit *n*-Octanthiol oder *n*-Dodecanthiol. Für die gemischten Monoschichten werden deutlich größere Streuungen der Ladungsdichten als für reine **1**-Monoschichten beobachtet, was durch Inhomogenitäten der Struktur der Adsorbatschichten erklärt werden kann.

Die Doppelschichtkapazität der gemischten Monoschichten von **1** und *N*-Acetylcysteamin wurde typischerweise zwischen 50 und 100 mV bestimmt und beträgt  $12.1 \pm 4.8 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ . Sie ähnelt somit den Werten für reine **1**- bzw. *N*-Acetylcysteamin-Monoschichten ( $14.6 \pm 5.1 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ ). Im Rahmen der Meßgenauigkeit konnten keine Konzentrationsabhängigkeiten nachgewiesen werden.



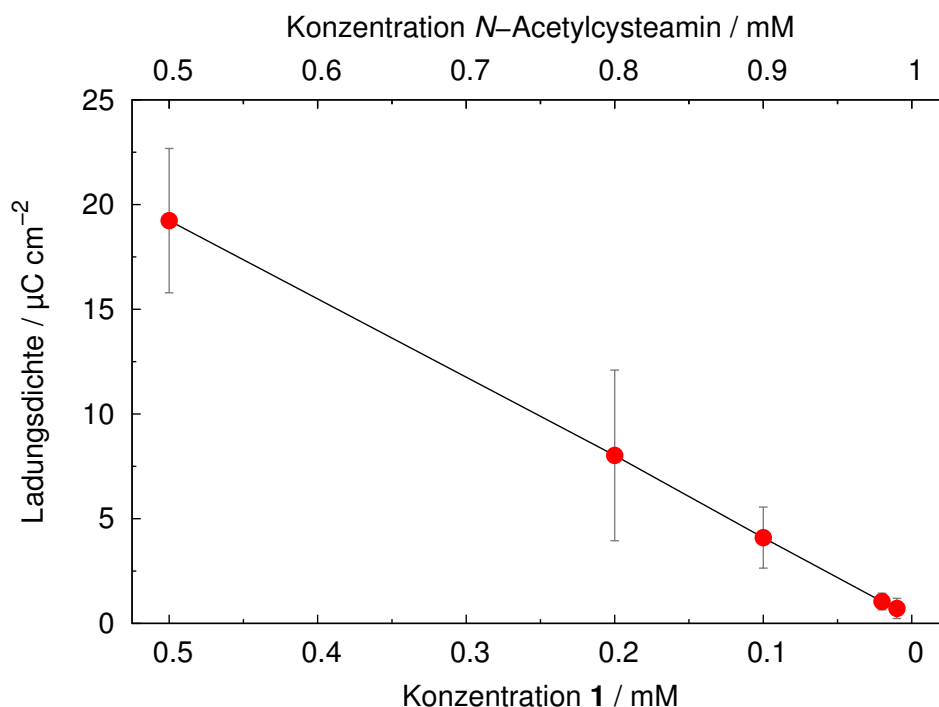


Abb. 47: Abhängigkeit der Ladungsdichte des anodischen Peaks von den relativen Konzentrationen von **1** und *N*-Acetylcysteamin in den Lösungen, in denen die gemischten Monoschichten auf Au(111)-Substraten präpariert wurden. Die Untersuchungen wurden in 0.1 M  $\text{NaClO}_4$  und Britton-Robinson-Puffer bei einer Meßgeschwindigkeit von 20 mV/s durchgeführt.

Die gemischten Monoschichten wurden präpariert, um den mittleren freien Oberflächenbereich der **1**-Moleküle in den Monoschichten zu vergrößern und somit sterische Behinderungen der trans-cis-Photoisomerisationsreaktion der Azobenzolgruppen zu verringern (s. a. Abs. 5.4.1). Dementsprechend wurden umfangreiche Bestrahlungsexperimente mit UV-Licht an den gemischten Monoschichten mit unterschiedlichen Konzentrationen in sämtlichen Elektrolyten durchgeführt. Allerdings konnten wie auch für reine **1**-Monoschichten keine photoinduzierten Veränderungen der elektrochemischen Reaktivität festgestellt werden. Daher ist anzunehmen, daß die Isomerisierbarkeit der Azobenzolgruppen in den Monoschichten außerdem durch elektronische Effekte stark beeinträchtigt wird (beispielsweise stellt die Amidfunktionalität in den **1**-Molekülen eine vergleichsweise stark elektronenanziehende Gruppe dar).

## 5.5 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

### 5.5.1 Infrarotspektroskopie

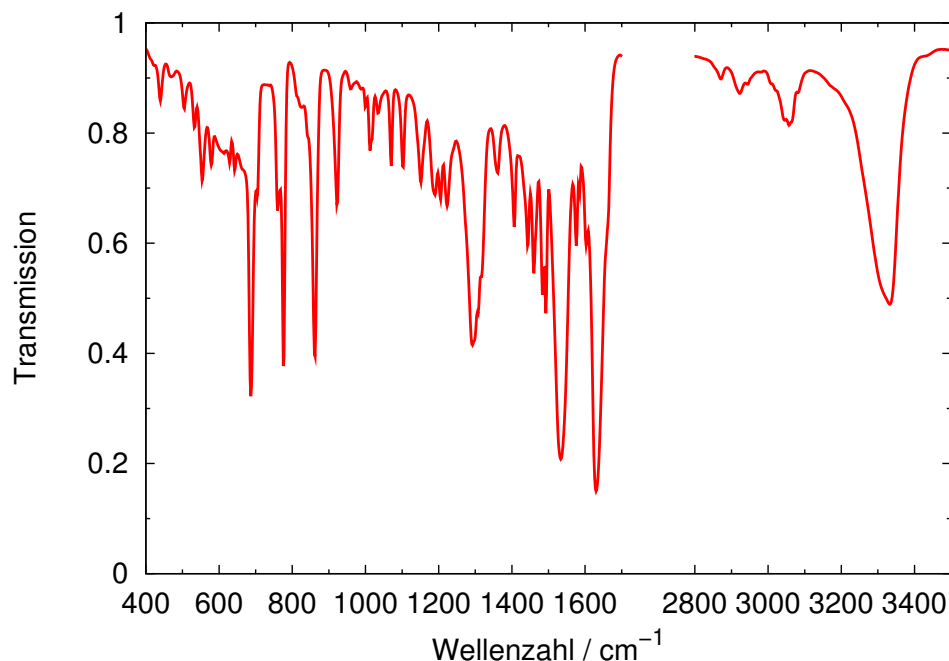


Abb. 48: Infrarotspektrum von **1** in einem KBr-Preßling.

Das Transmissionsspektrum von **1** im infraroten Strahlungsbereich ist in Abb. 48 dargestellt. Eine Zuordnung der Spektrallinien bzgl. der Schwingungsformen [228–230] kann der Tabelle 40 im Anhang entnommen werden. Das Infrarotspektrum von **1** stimmt sehr gut mit dem in [119] gezeigten Spektrum dieser Verbindung überein, was darauf hindeutet, daß die in jener Untersuchung verwendete Substanz von vergleichbarer Qualität war und die bei den elektrochemischen Untersuchungen der Monoschichten beobachteten Differenzen bezüglich der Redoxpotentiale und der Reaktionskinetik (s. a. Abs. 5.4.1) hauptsächlich durch die Morphologie des Substrates bzw. die Unterschiede der Struktur der Adsorbatschichten verursacht werden.

Die meisten Banden zwischen 400 und 1700  $\text{cm}^{-1}$  werden durch Valenz- und Deformationsschwingungen der aromatischen Kohlenstoffatome oder durch Deformations- und Rocking-Schwingungen der aromatischen CH-Einheiten hervorgerufen. Die Schwingungsbanden zwischen 600 und 710  $\text{cm}^{-1}$  können durch die Valenzschwingungen der CS-Einheit erklärt werden. Valenzschwingungen der trans-konfigurierten Amidgruppe können die Spektrallinien zwischen 1200 und 1300  $\text{cm}^{-1}$  bewirken. Die Banden zwischen 600 und 760  $\text{cm}^{-1}$  sowie zwischen 1490 und 1580  $\text{cm}^{-1}$  können durch Deformationsschwingungen der NH-Einheit in der trans-konfigurierten Amidgruppe hervorgerufen werden. Die Linien zwischen 1400 bis 1580  $\text{cm}^{-1}$  werden möglicherweise durch Valenzschwingungen der trans-konfigurierten NN-Gruppe verursacht. Außerdem werden die

Banden bei  $1540\text{ cm}^{-1}$  vermutlich durch Valenzschwingungen der CN- oder NH-Einheiten in der Amidgruppe hervorgerufen. Die Spektrallinie bei  $1635\text{ cm}^{-1}$  kann durch Valenzschwingungen der CO-Einheit in der Amidgruppe erklärt werden. In dem Spektralbereich der Valenzschwingungen der  $\text{CH}_2$ -Gruppen zwischen  $2800$  und  $3000\text{ cm}^{-1}$  weisen die Schwingungsbanden relativ geringe Intensitäten auf. Die aromatischen CH-Valenzschwingungen zwischen  $3000$  und  $3100\text{ cm}^{-1}$  sind schwach ausgeprägt. Die intensive Spektrallinie bei  $3300\text{ cm}^{-1}$  wird durch die Valenzschwingung der NH-Einheit in der Amidgruppe bewirkt. Die Schwingungsbanden im Spektralbereich zwischen  $1700$  und  $2000\text{ cm}^{-1}$ , welche durch Obertöne und Kombinationsschwingungen verursacht werden, sowie die Schwingung der SH-Gruppe bei  $2550 - 2590\text{ cm}^{-1}$  sind wegen ihrer relativ geringen Intensitäten nicht dargestellt. In dem Spektrum können sämtliche funktionellen Gruppen der **1**-Moleküle nachgewiesen werden. Außerdem werden keine zusätzlichen, nicht erklärbaren Spektrallinien beobachtet. Die Moleküle weisen eine trans-konfigurierte Amid- sowie eine trans-konfigurierte Azobenzolgruppe auf. Zusammen mit den im folgenden Abschnitt diskutierten Raman-Spektren ergibt sich eine vollständige schwingungsspektroskopische Charakterisierung dieser Substanz. Ein Vergleich des Infrarotspektrums von **1** mit denen von anderen Verbindungen dieser Klasse erfolgt in Abs. 6.3.1.

### 5.5.2 Raman-Spektroskopie

In Abb. 49 sind das Raman-Spektrum von kristallinem **1** sowie SERS- und Gap-Mode-SERS-Spektren von **1**-Monoschichten auf verschiedenen Substraten dargestellt. Qualitativ weisen diese Spektren große Ähnlichkeiten auf, d. h. in ihnen können im wesentlichen die gleichen Spektrallinien mit ähnlichen relativen Intensitäten gefunden werden. Die Spektren, die für raue Gold- und Silbersubstrate bestimmt wurden, besitzen einen deutlichen Untergrund. Die Intensitäten sind relativ gering, weshalb nur die intensivsten Spektrallinien nachgewiesen werden können. Die Struktur der für beide Substrate erhaltenen Spektren ist nahezu identisch. In einer in situ Raman-Untersuchung von **1**-SAMs auf rauen Au-Oberflächen [123] wurden ähnliche Ergebnisse festgestellt, allerdings wiesen die Spektren von Monoschichten von Verbindungen dieser Klasse auf rauen Ag-Oberflächen in einer anderen Untersuchung [118] wesentlich bessere Qualitäten auf, was eindeutig mit der Abhängigkeit des SERS-Effekts von der Art und der Oberflächenmorphologie des verwendeten Substrats erklärt werden kann (s. a. Abs. 3.5). Im Gegensatz dazu wird in dem SERS-Spektrum auf einem (111)-orientierten Goldfilm auf Glas (Arrandee) nur ein linearer Untergrund festgestellt, da das Substrat auf atomarer Skala relativ eben ist und daher keine ausgeprägten elektromagnetischen Verstärkungen des Raman-gestreuten Lichts an der Oberfläche auftreten können. Allerdings kann für die entsprechende Gap-Mode-SERS-Probe eine deutliche Verstärkung der Raman-gestreuten Strahlung beobachtet werden. Für die intensivste Spektrallinie bei  $1141\text{ cm}^{-1}$  kann die Gap-Mode-SERS-Verstärkung unter Berücksichtigung des mittleren Rauschens im SERS-Spektrum als minimal 410 abgeschätzt werden. In einer AFM-Abbildung einer Gap-Mode-SERS-Probe (Abb. 50) kann eine dichtgepackte, aggregierte Struktur von Goldkolloidpartikeln, welche Durchmesser von typischerweise 20 – 60 nm aufweisen, festgestellt werden. Da die Oberflächenverstärkung stark von der Rauigkeit der metallischen Oberflächen abhängt, ist anzunehmen, daß es durch Optimierung der Größe der Kolloidpartikel sowie deren Struktur auf der Substratoberfläche möglich sein sollte, erheblich größere Verstärkungsfaktoren zu erzielen. Die Spektren der Gap-Mode-SERS-Proben von **1**-Monoschichten weisen hohe Signal-Rausch-Verhältnisse auf und besitzen einen sehr geringen und deutlich lineareren Untergrund als die Spektren der Monoschichten auf rauen Gold- und Silbersubstraten auf. Außerdem ist ihre Struktur wesentlich besser als die von Spektren von Monoschichten von Substanzen dieser Klasse auf einem Au-Substrat, auf die ein Ag-Film durch Vakuumdeposition aufgebracht worden war [128].

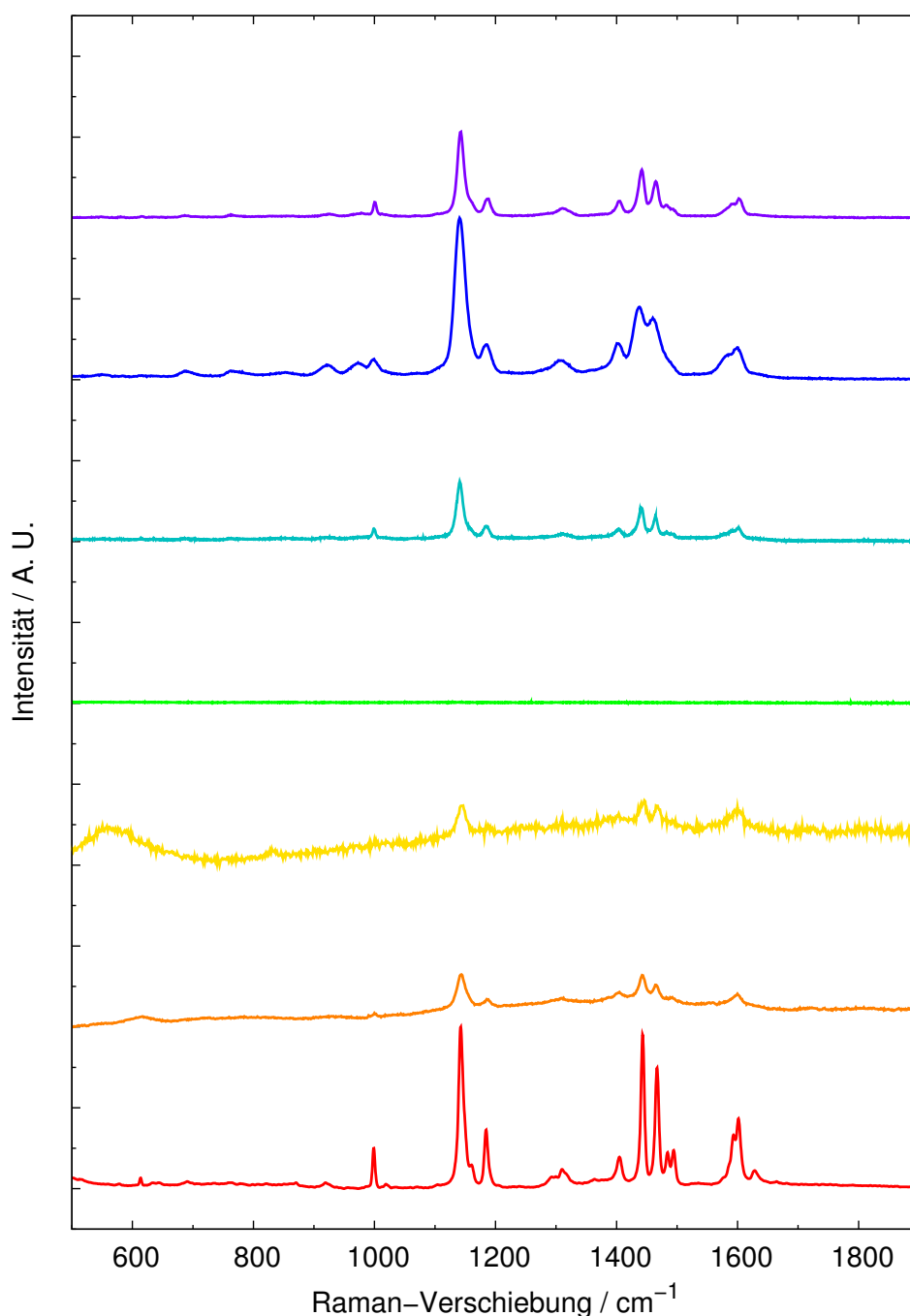


Abb. 49: Raman-Spektrum von kristallinem **1** ( $\lambda_{\text{ex}} = 1064.0$  nm, 300 Messungen, rot), SERS-Spektren von **1**-Monoschichten auf einem rauhen Ag- (orange) bzw. Au-Film auf Glas ( $\lambda_{\text{ex}} = 632.8$  nm,  $P_{\text{ex}} = 0.02$  mW, gelb), SERS-Spektrum einer **1**-Monoschicht auf einem (111)-orientierten Au-Substrat (Arrandee, grün) und ein entsprechendes Gap-Mode-SERS-Spektrum ( $\lambda_{\text{ex}} = 647.1$  nm,  $P_{\text{ex}} = 10$  mW, blaugrün) sowie Gap-Mode-SERS-Spektren einer **1**-Monoschicht auf einem Arrandee bzw. auf einer Au(111)-Facette ( $\lambda_{\text{ex}} = 632.8$  nm,  $P_{\text{ex}} = 0.02$  mW, violett). Alle SERS-Spektren wurden auf eine Meßdauer von 600 s normiert.

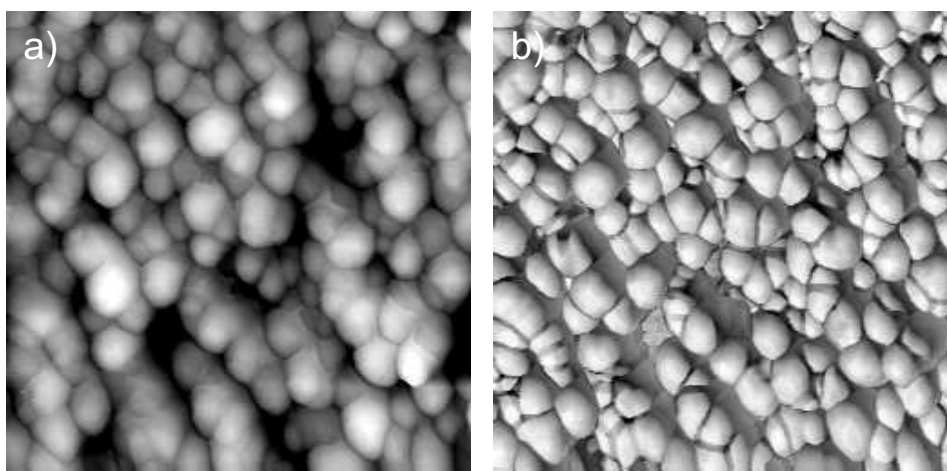


Abb. 50: Tapping-Mode-AFM-Abbildung einer Gap-Mode-SERS-Probe einer **1**-Monoschicht auf einem Arrandee ( $500 \times 500 \text{ nm}^2$ , Meßfrequenz: 1 Hz, Federkonstante: 40 N/m, Drive Frequency: 316.6 kHz, Amplitude Setpoint: 640 mV, Drive Amplitude: 159 mV, a) Topographie, b) Phasenbild). Diese Messung wurde von Mathias Müller durchgeführt.

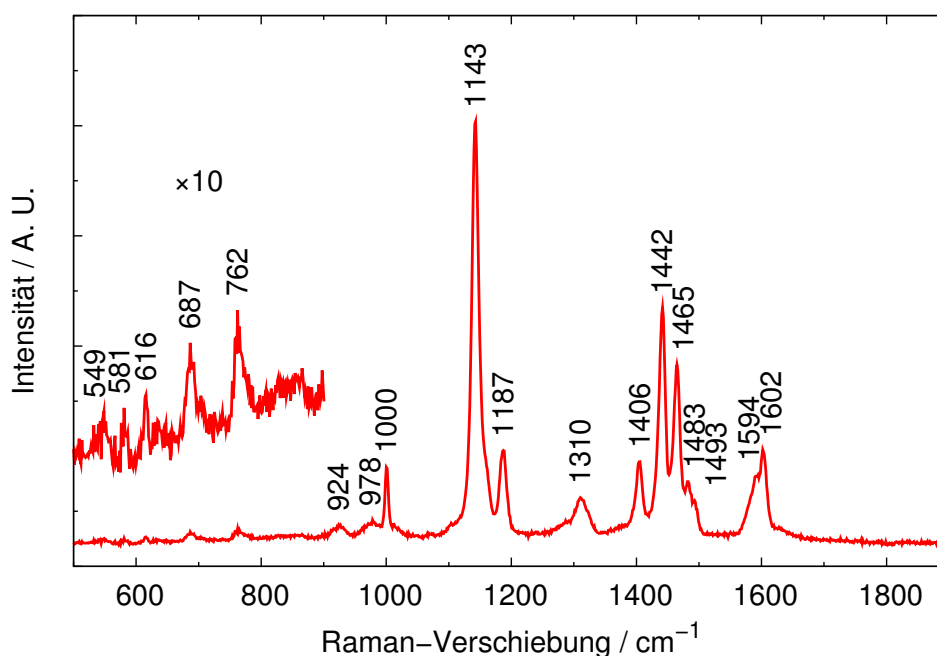


Abb. 51: Gap-Mode-SERS-Spektrum einer **1**-Monoschicht auf einer Au(111)-Facette ( $\lambda_{\text{ex}} = 632.8 \text{ nm}$ ,  $P_{\text{ex}} = 0.02 \text{ mW}$ , Meßdauer: 10 min).

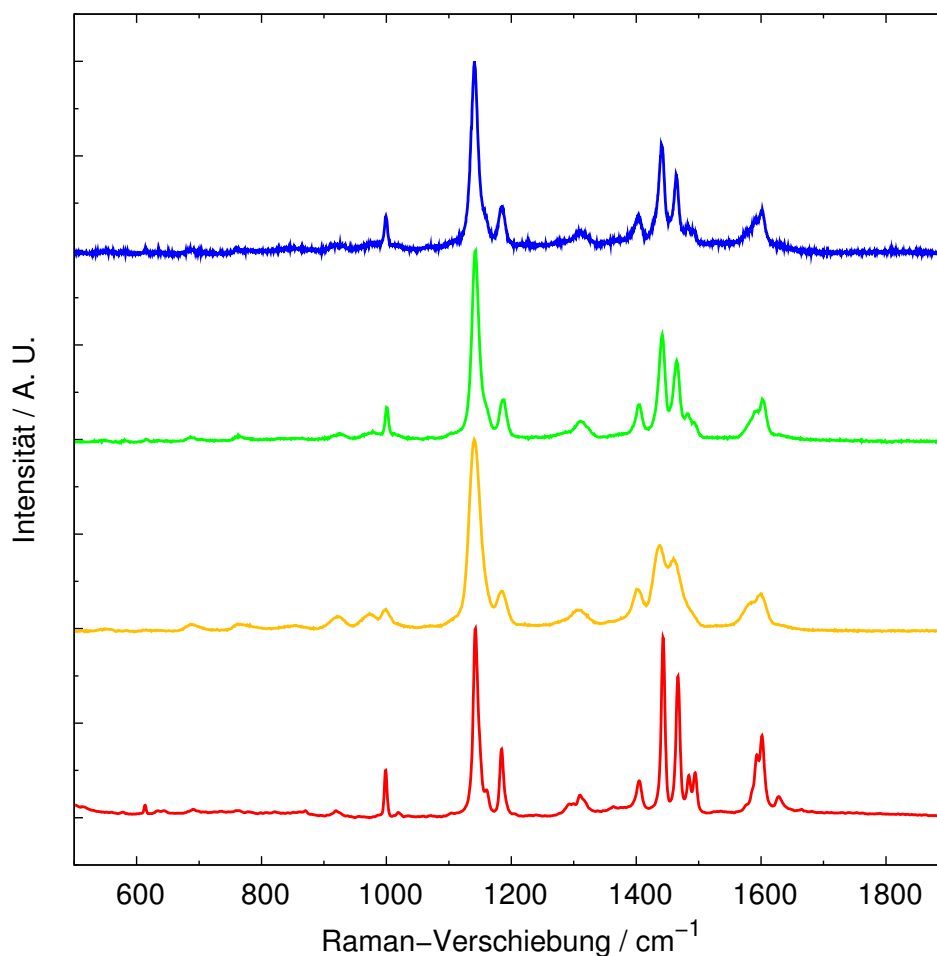


Abb. 52: Raman-Spektrum von kristallinem **1** ( $\lambda_{\text{ex}} = 1064.0$  nm, 300 Messungen, rot), Gap-Mode-SERS-Spektren von **1**-Monoschichten auf einem Arrandee (gelb) bzw. einer Au(111)-Facette ( $\lambda_{\text{ex}} = 632.8$  nm,  $P_{\text{ex}} = 0.02$  mW, Meßdauer: 10 min, grün) sowie Gap-Mode-SERS-Spektrum von **1**-Monoschichten auf einem Arrandee ( $\lambda_{\text{ex}} = 647.1$  nm,  $P_{\text{ex}} = 10$  mW, Meßdauer: 10 min, blau) Die Spektren wurden auf die intensivste Bande bei  $1142\text{ cm}^{-1}$  normiert.

In Abb. 51 ist das Gap-Mode-SERS-Spektrum einer **1**-Monoschicht auf einer Au(111)-Facette gezeigt, bei dem die Anregung der Raman-Streuung durch Licht mit einer Wellenlänge von  $\lambda_{\text{ex}} = 632.8$  nm erfolgte. Außerdem sind in Abb. 52 ein in Kiel gemessenes Spektrum von kristallinem **1** ( $\lambda_{\text{ex}} = 1064.0$  nm), zwei in Japan gemessene Gap-Mode-SERS-Spektren von **1**-Monoschichten auf einem Arrandee bzw. einer Au(111)-Facette ( $\lambda_{\text{ex}} = 632.8$  nm) sowie ein in Kiel bestimmtes Gap-Mode-SERS-Spektrum einer **1**-Monoschicht auf einem Arrandee ( $\lambda_{\text{ex}} = 647.1$  nm) dargestellt. Die Gap-Mode-SERS-Spektren besitzen sehr große Ähnlichkeiten, allerdings weist das für den Arrandee bei  $\lambda_{\text{ex}} = 632.8$  nm bestimmte Spektrum im Vergleich zu den beiden anderen Spektren mehrere Unterschiede auf. Insbesondere werden höhere Intensitäten der Schwingungsbanden zwischen  $545$  und  $980\text{ cm}^{-1}$  sowie schwächer ausgeprägte Spektrallinien bei  $999$ ,  $1438$ ,

1460 und 1599  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet, weshalb nicht mehr alle Banden in dem Spektralbereich zwischen 1400 und 1500  $\text{cm}^{-1}$  vollständig aufgelöst werden können. Bei den Experimenten in Japan wurde ein Raman-Mikroskop verwendet und die anregende Strahlung auf einen mikroskopischen Teil der Probenoberfläche fokussiert (s. a. Abs. 4.3.7). Im Gegensatz dazu wurde bei den Untersuchungen in Kiel ein deutlich größerer Bereich der Probe beleuchtet. Daher sollten sich bei diesen Messungen Inhomogenitäten bzw. strukturelle Defekte des Substrats, der Monoschicht oder des Au-Kolloidfilms in einem wesentlich schwächeren Maße auswirken. In dem für den Arrandee bei  $\lambda_{\text{ex}} = 647.1 \text{ nm}$  bestimmten Spektrum wird für die intensivste Bande bei 1141  $\text{cm}^{-1}$  eine Intensität von 28.0  $\text{s}^{-1}$  ( $44.1 \text{ W}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) beobachtet, wohingegen für die bei  $\lambda_{\text{ex}} = 632.8 \text{ nm}$  gemessenen Spektren Intensitäten von 79.2  $\text{s}^{-1}$  ( $4.5 \text{ W}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) für den Arrandee bzw. von 42.4  $\text{s}^{-1}$  ( $2.4 \text{ W}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) für die Au(111)-Facette erhalten werden.

$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	1000	1141	1186	1309	1404	1440	1464	1482	1492	1591	1602
Arrandee, $\lambda_{\text{ex}} = 647.1 \text{ nm}$											
$I_{\text{rel}}$	0.197	1.000	0.243	0.130	0.219	0.605	0.440	0.163	0.125	0.219	0.260
$\sigma_{I_{\text{rel}}}$	0.003	0.057	0.010	0.019	0.016	0.035	0.018	0.016	0.010	0.051	0.037
Arrandee, $\lambda_{\text{ex}} = 632.8 \text{ nm}$											
$I_{\text{rel}}$	0.126	1.000	0.208	0.102	0.212	0.434	0.356			0.138	0.193
$\sigma_{I_{\text{rel}}}$	0.032	0.135	0.026	0.001	0.020	0.042	0.019				0.022
Au(111)-Facette, $\lambda_{\text{ex}} = 632.8 \text{ nm}$											
$I_{\text{rel}}$	0.178	1.000	0.224	0.109	0.198	0.582	0.448	0.154	0.103	0.168	0.225
$\sigma_{I_{\text{rel}}}$	0.022	0.115	0.018	0.010	0.015	0.031	0.013	0.006	0.008	0.010	0.021

Tab. 5: Relative Intensitäten der intensivsten Spektrallinien in den Gap-Mode-SERS-Spektren von 1-Monoschichten auf verschiedenen Substraten sowie die entsprechenden Standardabweichungen. Die Spektren wurden auf die intensivste Bande bei 1141  $\text{cm}^{-1}$  normiert. Bei diesen Experimenten wurden jeweils zwei unabhängig voneinander präparierte Proben untersucht.

In Tab. 5 sind die relative Intensitäten und entsprechenden Standardabweichungen für die intensivsten Spektrallinien in den Gap-Mode-SERS-Spektren von 1-Monoschichten auf den unterschiedlichen Substraten angegeben. Die Abweichungen sind für alle drei Substrate ähnlich und deutlich geringer als diejenigen, die in [139] gefunden wurden, was auf eine relativ große strukturelle Homogenität der Proben hindeutet. Ein direkter Vergleich der Intensitäten ist, obwohl sie von der selben Größenordnung sind, nicht leicht möglich, da unterschiedliche Raman-Spektrometer verwendet wurden und die Intensitäten von einer Vielzahl von Faktoren (wie z. B. Intensitätsverluste in den Meßaufbauten oder Strahleffekte durch die unterschiedlichen Beleuchtungsstärken an der Probenoberfläche, Ungenauigkeiten bei der Bestimmung der bestrahlten Oberflächenbereiche, s. a. Abs. 4.3.7) abhängen, weshalb die in Klammern angegebenen Werte relativ große Fehler aufweisen können. Die Intensitäten der Spektrallinien in den bei  $\lambda_{\text{ex}} = 632.8 \text{ nm}$  gemessenen Spektren sind für den Arrandee fast doppelt so hoch wie für die Au(111)-Facette. Dieses kann mit einer höheren Rauigkeit des Arrandees und den daraus resul-



tierenden größeren elektromagnetischen Verstärkungen der Raman-gestreuten Strahlung an der Oberfläche erklärt werden.

bulk, $\lambda_{\text{ex}} = 1064.0 \text{ nm}$		SERS, $\lambda_{\text{ex}} = 1064.0 \text{ nm}$		bulk, $\lambda_{\text{ex}} = 647.1 \text{ nm}$		SERS, $\lambda_{\text{ex}} = 647.1 \text{ nm}$		SERS, $\lambda_{\text{ex}} = 638.2 \text{ nm}$		Zuordnung
$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	$I_{\text{rel}}$	$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	$I_{\text{rel}}$	$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	$I_{\text{rel}}$	$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	$I_{\text{rel}}$	$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	$I_{\text{rel}}$	
266	0.029					408	0.020			6b, 9b ( $b_2$ )
488	0.026									7a, 20a ( $a_1$ )
502	0.004									16b ( $b_1$ ), 20a ( $a_1$ )
512	< 0.001									16b ( $b_1$ )
						552	0.020	549	0.008	16b ( $b_1$ ), 20a ( $a_1$ )
578	0.006					579	0.015	581	0.009	16b ( $b_1$ )
614	0.045					614	0.033	616	0.012	6b ( $b_2$ )
622	< 0.001									6b ( $b_2$ )
629	0.006					636	0.019	635	0.006	3, 6b, 15 ( $b_2$ )
644	0.017									3, 6b ( $b_2$ )
691	0.027					686	0.027	687	0.025	4, 11 ( $b_1$ )
						763	0.023	762	0.033	2, 6a ( $a_1$ )
						776	0.011			4, 11 ( $b_1$ )
						851	0.018			10a ( $a_2$ )
870	0.029									17b ( $b_1$ )
919	0.031					926	0.032	924	0.041	5, 17b ( $b_1$ ), 12, 19a ( $a_1$ )
								978	0.054	5, 10b, 17b ( $b_1$ ), 17a ( $a_2$ )
999	0.247	999	0.255			999	0.153	1000	0.179	12, 18a, 19a ( $a_1$ )
1019	0.022									18a, 19a ( $a_1$ )
1071	0.005					1080	0.011			1, 12b ( $a_1$ )
1104	0.018									1, 12b ( $a_1$ ), 14, 18b ( $b_2$ )
1143	1.000	1142	1.000	1141	1.000	1141	1.000	1143	1.000	9a, 19a ( $a_1$ )
1160	0.139									8a, 9a ( $a_1$ ), 14, 15 ( $b_2$ )
1185	0.357	1185	0.281			1185	0.207	1187	0.219	2, 8a, 9a ( $a_1$ )
1204	0.012									
		1234	0.134							2, 8a ( $a_1$ )
1293	0.062	1296	0.243							3, 14 ( $b_2$ )
1300	0.063									3, 14 ( $b_2$ )
1310	0.108					1310	0.067	1310	0.107	3, 14 ( $b_2$ )
1338	0.024									14 ( $b_2$ )
1363	0.046									
1405	0.183					1403	0.155	1406	0.193	19b ( $b_2$ )
1443	0.946	1442	0.634	1444	0.582	1441	0.526	1442	0.559	15, 18b, 19b ( $b_2$ )
1467	0.737	1467	0.511	1463	0.501	1464	0.374	1465	0.423	18b, 19b ( $b_2$ ), 19a ( $a_1$ )
1484	0.209					1482	0.099	1483	0.146	19a ( $a_1$ )
1495	0.223					1490	0.070	1493	0.100	19a ( $a_1$ )
		1555								8b ( $b_2$ )
1593	0.317		0.243			1591	0.134	1594	0.162	7a, 8a, 9a ( $a_1$ )
1602	0.419	1607	0.385			1602	0.186	1602	0.222	7a, 8a, 9a ( $a_1$ )
1629	0.094									8a ( $a_1$ )
1665	0.025									

Tab. 6: Zuordnung der Spektrallinien in den Raman-Spektren von kristallinem **1** und den Gap-Mode-SERS-Spektren von **1**-Monoschichten auf unterschiedlichen Au(111)-Substraten bzgl. der Normalschwingungen der Benzolgruppen. Eine vollständige Zuordnung ist in Tab. 48 im Anhang zu finden.

Das Raman-Spektrum von kristallinem **1** weist eine ähnliche Struktur wie die Gap-Mode-SERS-Spektren von **1**-Monoschichten auf (111)-orientierten Au-Substraten auf, unterscheidet sich allerdings bei genauerer Betrachtung von diesen. Insbesondere können mehrere zusätzliche bzw. in den Gap-Mode-SERS-Spektren wegen des schlechteren Signal-Rausch-Verhältnisses nicht eindeutig nachweisbare Spektrallinien bei niedrigeren Raman-Verschiebungen identifiziert werden (s. a. Tab. 6). Außerdem werden in dem Raman-Spektrum der kristallinen Substanz auch Banden in höheren Spektralbereichen wie zum Beispiel bei 2587 bzw. 2609  $\text{cm}^{-1}$  sowie im Bereich zwischen 2800 und 3100  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet. Dieses kann zum einen durch die relativ niedrigen Intensitäten der Spektrallinien,

zum anderen möglicherweise aber auch durch geringere Oberflächenverstärkungsfaktoren für diese Banden bewirkt werden.

Die Raman-Spektren von **1** werden im wesentlichen durch Schwingungen der Azobenzolgruppe verursacht, wie durch Vergleich mit dem Raman-Spektrum von reinem Azobenzol [231,232] (s. a. Tab. 46 im Anhang) ersichtlich wird. Es könnte daher angenommen werden, daß die relativ hohen Intensitäten dieser Spektrallinien durch resonante Verstärkungen hervorgerufen werden [118], allerdings können bei den Energien der anregenden Strahlung für **1** keine elektronischen Absorptionen beobachtet werden (s. a. Abs. 5.1). Eine Zuordnung der Spektrallinien bezüglich der Schwingungsformen kann Tab. 6 bzw. Tab. 48 im Anhang entnommen werden. Das Spektrum von **1** wird von den Valenzschwingungen der aromatischen Kohlenstoffatome dominiert. Außerdem kann die Bande bei  $1185\text{ cm}^{-1}$  durch Valenzschwingungen der CN-Gruppe und die bei  $1405\text{ cm}^{-1}$  durch Valenzschwingungen der NN-Gruppe erklärt werden. Die Banden bei  $2587$  bzw.  $2609\text{ cm}^{-1}$  werden durch die Valenzschwingung der SH-Gruppe verursacht und können in den Gap-Mode-SERS-Spektren nicht beobachtet werden, was ein weiteres Anzeichen dafür darstellt, daß die **1**-Moleküle starke chemische Wechselwirkungen mit dem Au-Substrat eingehen. Die Spektrallinien in dem Bereich zwischen  $2800$  und  $3000\text{ cm}^{-1}$  werden durch Valenzschwingungen der  $\text{CH}_2$ -Einheiten hervorgerufen und diejenigen zwischen  $3000$  und  $3100\text{ cm}^{-1}$  durch Valenzschwingungen der aromatischen CH-Gruppen. Auch sie können in den Gap-Mode-SERS-Spektren nicht nachgewiesen werden.

In Abb. 53 sind das Gap-Mode-SERS-Spektrum einer **1**-Monoschicht auf einer Au(111)-Facette und die mittels dichtefunktionaltheoretischen Berechnungen (Gaussian 03 [233], B3LYP/6-31++G(d,p)) bestimmten Spektren von trans-Azobenzol, trans-**1**, cis-Azobenzol sowie cis-**1** dargestellt. Die Spektrallinien in diesen Spektren können den Tab. 61 und 62 im Anhang entnommen werden. Ein Vergleich dieser Spektren läßt darauf schließen, daß die Azobenzolgruppen in der Adsorbatschicht in trans-Konfiguration vorliegen. Dieses wird besonders bei Betrachtung der Spektrallinien bei  $1000$ ,  $1143$ ,  $1187$ ,  $1310$  und  $1602\text{ cm}^{-1}$  deutlich. Außerdem können die in dem Gap-Mode-SERS-Spektrum in dem Bereich zwischen  $1400$  und  $1525\text{ cm}^{-1}$  gefundenen fünf Spektrallinien nur durch das Spektrum von trans-**1** zufriedenstellend erklärt werden. Falls die Moleküle in der Monoschicht in cis-Konfiguration vorlägen, sollten zusätzliche Spektrallinien zwischen  $600$  und  $1100\text{ cm}^{-1}$  auftreten, die allerdings nicht nachgewiesen werden können, und die Spektrallinie bei  $1187\text{ cm}^{-1}$  sollte eine deutlich geringere Intensität aufweisen. Desweiteren kann eine sehr intensive Bande in den Spektren der cis-konfigurierten Substanzen bei  $1550\text{ cm}^{-1}$  in dem Gap-Mode-SERS-Spektrum nicht festgestellt werden.

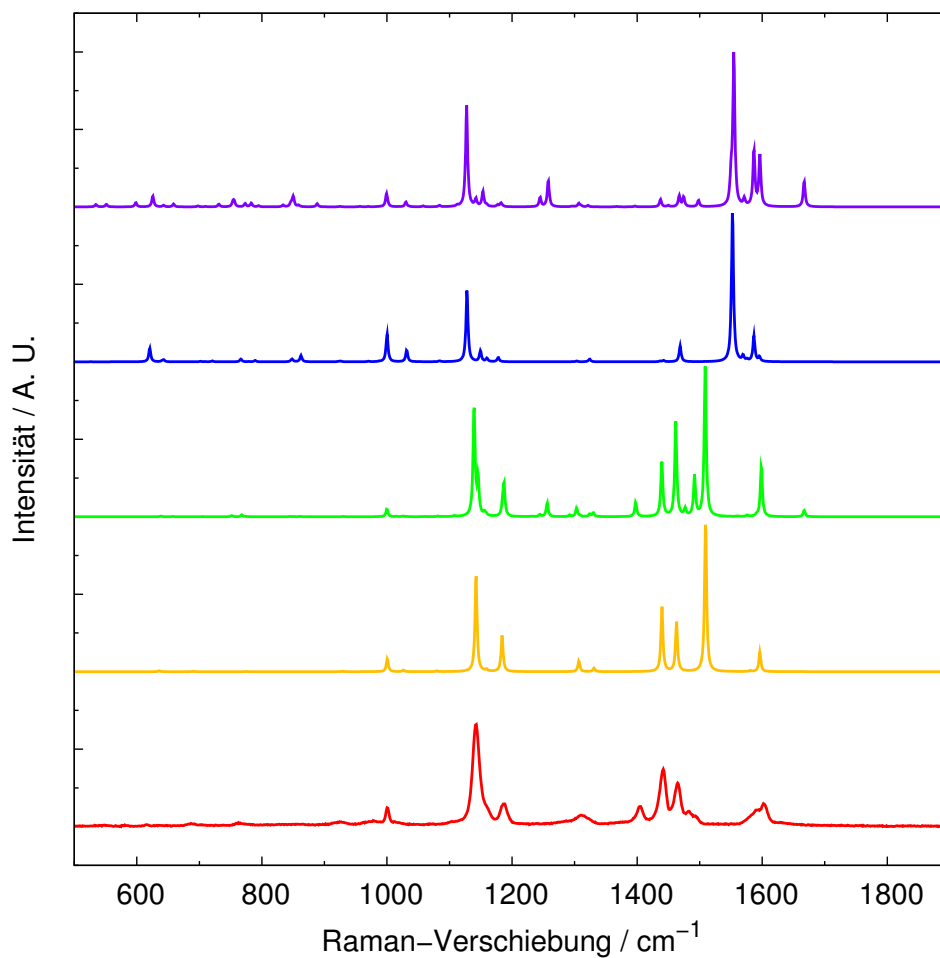


Abb. 53: Vergleich des Gap-Mode-SERS-Spektrum einer **1**-Monoschicht auf einer Au(111)-Facette ( $\lambda_{\text{ex}} = 632.8 \text{ nm}$ ,  $P_{\text{ex}} = 0.02 \text{ mW}$ , Meßdauer: 10 min, rot) mit den berechneten Spektren von trans-Azobenzol (gelb), trans-**1** (grün), cis-Azobenzol (blau) sowie cis-**1** (violett). Die Spektren von trans- bzw. cis-Azobenzol wurden um  $0.937 \cdot \bar{\nu} + 50.173$  und die von trans- bzw. cis-**1** um  $0.934 \cdot \bar{\nu} + 52.343$  skaliert.

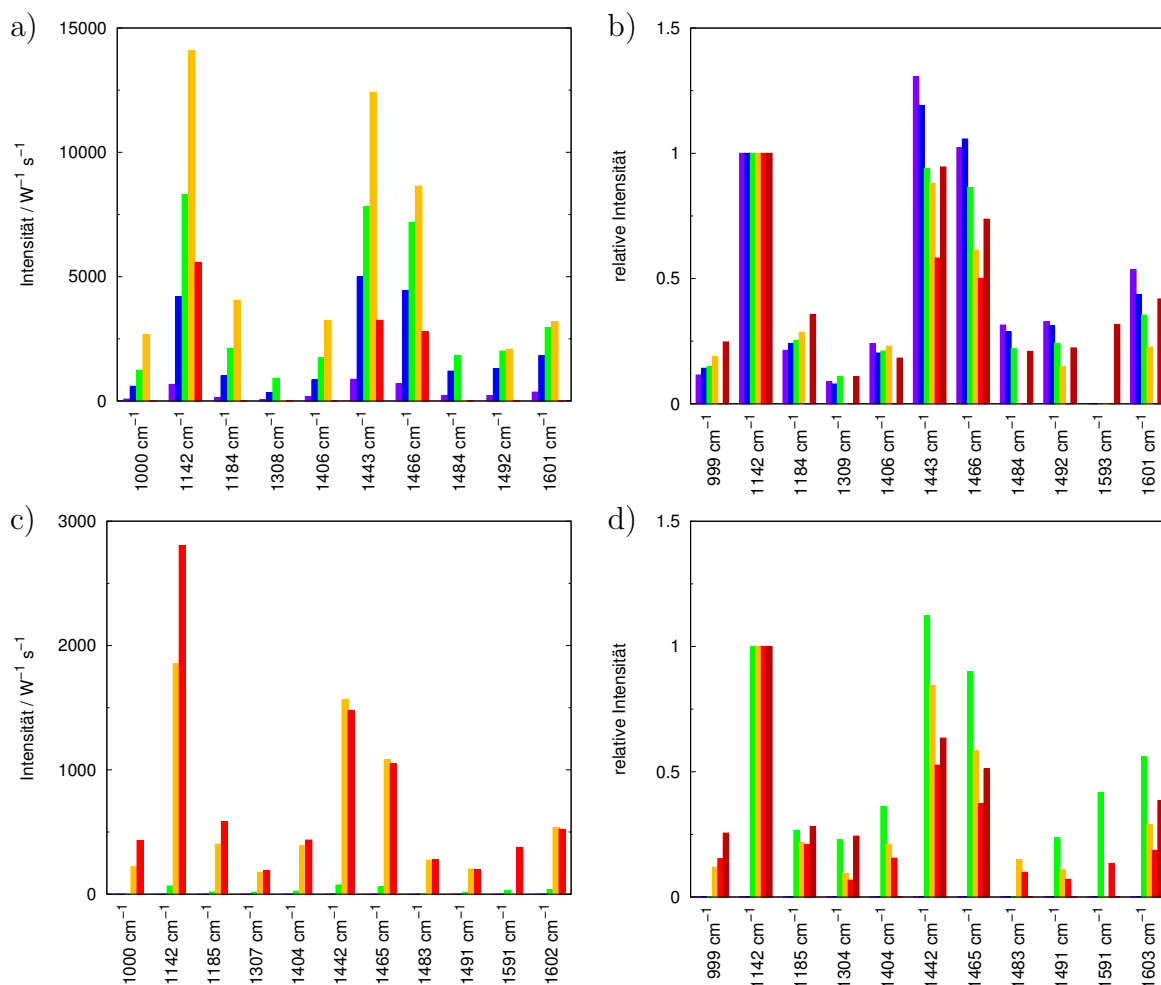


Abb. 54: a) Intensitäten der Spektrallinien von **1** in einem KBr-Preßling in Abhängigkeit von der Wellenlänge der anregenden Strahlung. b) entsprechende auf die Bande bei  $1142 \text{ cm}^{-1}$  normierte relative Intensitäten. In dieser Abbildung sind außerdem die relativen Intensitäten der Spektrallinien von kristallinem **1** bei  $\lambda_{\text{ex}} = 1064.0 \text{ nm}$  dargestellt. c) Intensitäten der Spektrallinien einer Gap-Mode-SERS-Probe einer **1**-Monoschicht auf einem Arrandee in Abhängigkeit von der Wellenlänge der anregenden Strahlung. d) entsprechende auf die Bande bei  $1142 \text{ cm}^{-1}$  normierte relative Intensitäten (violett:  $\lambda_{\text{ex}} = 454.5 \text{ nm}$ , blau:  $\lambda_{\text{ex}} = 488.0 \text{ nm}$ , grün:  $\lambda_{\text{ex}} = 514.5 \text{ nm}$ , gelb:  $\lambda_{\text{ex}} = 568.2 \text{ nm}$ , rot:  $\lambda_{\text{ex}} = 647.1 \text{ nm}$ , dunkelrot:  $\lambda_{\text{ex}} = 1064.0 \text{ nm}$ ). Da die Spektren bei  $\lambda_{\text{ex}} = 1064.0 \text{ nm}$  mit einem anderen Spektrometer gemessen wurden, sind die absoluten Intensitäten nicht direkt vergleichbar. Aus diesem Grund wurden diese Spektren nur in der Darstellung der relativen Intensitäten berücksichtigt. Die angegebenen Raman-Verschiebungen der Spektrallinien sind gemittelte Werte, weshalb sich für die unterschiedlichen Abbildungen geringe Abweichungen ergeben können.

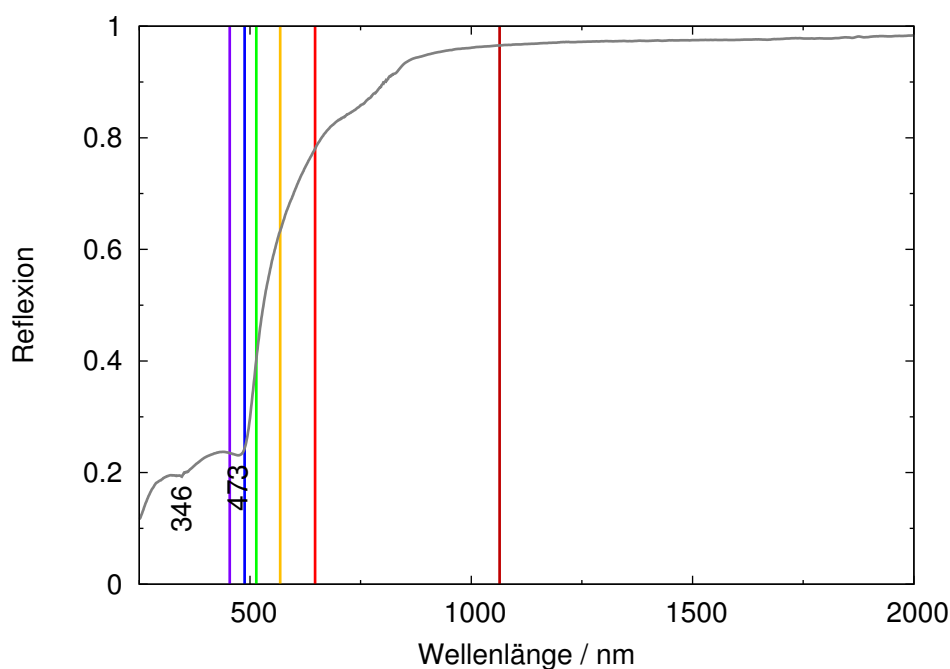


Abb. 55: Reflektivitätsspektrum einer Gap-Mode-SERS-Probe einer **1**-Monoschicht auf einem Arrandee.

Die Raman-Verschiebungen der Spektrallinien verändern sich nur geringfügig mit der Energie der anregenden Strahlung, wohingegen die Intensitäten stark von ihr abhängen (Abb. 54). In den Spektren von **1** in einem KBr-Preßling wird eine deutliche Vergrößerung der Intensitäten der Spektrallinien zwischen  $\lambda_{\text{ex}} = 454.5$  und  $568.2$  nm beobachtet. Die Energien der anregenden Strahlung liegen im Bereich des  $n\text{-}\pi^*$ -Übergangs der Azobenzolgruppe (s. Abs. 5.1).  $\lambda_{\text{ex}} = 454.5$  nm entspricht ungefähr dem Maximum der Absorption, wohingegen sich  $\lambda_{\text{ex}} = 488.0$  bis  $568.2$  nm in deren Flanke befinden. Die Anregung des elektronischen Übergangs und die Raman-Streuung stellen offensichtlich konkurrierende Prozesse dar. Allerdings müssen außerdem auch resonante Verstärkungen der Raman-Streuung existieren, da bei  $\lambda_{\text{ex}} = 568.2$  nm wesentlich höhere Intensitäten festgestellt werden können als bei  $\lambda_{\text{ex}} = 647.1$  nm. Weiterhin wird in den Spektren eine von  $\lambda_{\text{ex}} = 454.5$  bis  $647.1$  nm stark zunehmende Fluoreszenz beobachtet, welche deutliche Nichtlinearitäten des Untergrunds bewirkt. Im Gegensatz dazu tritt in dem bei  $\lambda_{\text{ex}} = 1064.0$  nm (d. h. in einem großen Abstand von den optischen Absorptionen) gemessenen Spektrum von kristallinem **1** nur ein äußerst geringer Untergrund auf. Die relativen Intensitäten der Banden bei  $999$  und  $1184\text{ cm}^{-1}$  bezogen auf die Spektrallinie bei  $1142\text{ cm}^{-1}$  nehmen mit größeren Wellenlängen der anregenden Strahlung zu, wohingegen für die meisten anderen Schwingungsbanden eine Verringerung der relativen Intensitäten zwischen  $\lambda_{\text{ex}} = 454.5$  und  $647.1$  nm sowie eine deutliche Zunahme bei  $\lambda_{\text{ex}} = 1064.0$  nm festgestellt wird. Diese Veränderungen scheinen nicht direkt von der Symmetrie der Schwingungen abzuhängen.

Wegen der experimentellen Bedingungen konnten in den Gap-Mode-SERS-Spektren einer **1**-Monoschicht auf einem Arrandee nur zwischen  $\lambda_{\text{ex}} = 514.5$  und  $1064.0$  nm Schwingungsbanden festgestellt werden. Die Intensitäten der Spektrallinien sind für  $\lambda_{\text{ex}} = 514.5$  nm äußerst gering, wohingegen für  $\lambda_{\text{ex}} = 568.2$  und  $647.1$  nm deutlich höhere Intensitäten beobachtet werden. Diese Abhängigkeit von der Energie der anregenden Strahlung kann unter Berücksichtigung des UV-Vis-NIR-Reflexionsspektrums der Gap-Mode-SERS-Probe (Abb. 55) interpretiert werden. In diesem existieren zwei starke Absorptionen bei  $346$  und  $473$  nm sowie eine deutlich schwächere bei ungefähr  $750$  nm. In den Gap-Mode-SERS-Spektren der **1**-Monoschicht werden daher wie in den Spektren von **1** in KBr bei geringeren elektronischen Anregungen größere Verstärkungen der Raman-Streuung festgestellt. Die relative Intensität der Spektrallinie bei  $999\text{ cm}^{-1}$  nimmt im Vergleich zu der bei  $1142\text{ cm}^{-1}$  mit größeren Wellenlängen der anregenden Strahlung zu, wohingegen für die meisten anderen Schwingungsbanden eine Verringerung der relativen Intensitäten zwischen  $\lambda_{\text{ex}} = 514.5$  und  $647.1$  nm sowie eine deutliche Zunahme bei  $\lambda_{\text{ex}} = 1064.0$  nm beobachtet wird.

Einige Schwingungsbanden in den Spektren der Gap-Mode-SERS-Probe der **1**-Monoschicht weisen im Vergleich zu denen der kristallinen Substanz unterschiedliche relative Intensitäten auf. Diese sind zum Beispiel bei  $\lambda_{\text{ex}} = 1064.0$  nm die Banden bei  $1184$ ,  $1304$ ,  $1442$  und  $1465\text{ cm}^{-1}$ . Im Gegensatz dazu besitzen die meisten anderen Spektrallinien in beiden Arten von Spektren ähnliche relative Intensitäten. Da bei dieser Energie der anregenden Strahlung keine elektronischen Absorptionen erfolgen können, wird dieser Effekt vermutlich durch eine Veränderung der Schwingungsstruktur der Moleküle in der Adsorbatschicht im Vergleich zu freien Molekülen bewirkt. Diese kann durch die Ausbildung von chemischen Bindungen zwischen dem Substrat und den Adsorbatmolekülen, durch intermolekulare Wechselwirkungen sowie durch die Orientierung der Moleküle in der Monoschicht resultieren.

Bei  $\lambda_{\text{ex}} = 1064.0$  nm kann für die Gap-Mode-SERS-Probe im Vergleich zu kristallinem **1** unter der Annahme eines Bedeckungsgrades, wie er aus der in den elektrochemischen Untersuchungen bestimmten Ladungsdichte des anodischen Peaks abgeleitet werden kann (Abs. 5.4.1), und einer Eindringtiefe des Laserstrahls in die Volumenprobe von ungefähr  $2\text{ }\mu\text{m}$  [114, 145, 148] für die intensivste Spektrallinie bei  $1142\text{ cm}^{-1}$  ein Verstärkungsfaktor<sup>12</sup> von  $0.2$  bestimmt werden. Daher scheint es wahrscheinlich, daß bei dieser Energie der anregenden Strahlung kein SERS-Effekt auftritt. Allerdings ist diese Abschätzung nicht sehr präzise, da mehrere Parameter nur ungenau bekannt sind bzw. große Fehler aufweisen. Im Gegensatz dazu wurde in einer Untersuchung von azobenzolhaltigen

---

<sup>12</sup>Dieser ist definiert als:

$$A = \frac{I_{\text{SERS}}}{N_{\text{SERS}}} \cdot \left( \frac{I_{\text{bulk}}}{N_{\text{bulk}}} \right)^{-1}$$

Dabei sind  $I_{\text{SERS}}$  und  $I_{\text{bulk}}$  die Intensitäten einer Spektrallinie in den Spektren der SERS-Probe bzw. der kristallinen Substanz sowie  $N_{\text{SERS}}$  und  $N_{\text{bulk}}$  die Anzahl der streuenden Moleküle in den beiden Proben.

Ethern auf verschiedenen Ag-Substraten bei  $\lambda_{\text{ex}} = 1064.0$  nm ein deutlicher SERS-Effekt festgestellt [148]. Unter entsprechenden Annahmen ergeben sich bei  $\lambda_{\text{ex}} = 647.1$  und 568.2 nm Verstärkungsfaktoren für die intensivste Spektrallinie von ca. 60 bzw. 240. Diese sind mit denen in [128] bestimmten vergleichbar. Die tatsächlichen Verstärkungen müssen allerdings wesentlich größer sein, wie durch Vergleich der SERS-Spektren mit den Gap-Mode-SERS-Spektren ersichtlich wird. Insgesamt werden die Verstärkungen der Raman-Streuung vermutlich weniger durch chemische Verstärkungen bewirkt, da sich die Azobenzolgruppen in den **1**-Monoschichten in einem deutlichen Abstand von der Oberfläche des metallischen Substrats befinden (s. a. Abs. 5.3.1, 5.3.2 und 5.4.1), sondern hauptsächlich durch elektromagnetische Verstärkungen hervorgerufen [118].

Die relativen Verstärkungsfaktoren von an einer Oberfläche Raman-gestreuter Strahlung hängen entsprechend der Auswahlregeln der oberflächenverstärkten Raman-Streuung [206, 207, 234] von der Polarisierbarkeit der Schwingungen ab (s. Abs. 4.3.7). Da die Benzolgruppen  $C_{2v}$ -symmetrisch sind, sollten die Schwingungsmoden mit  $a_2$ -,  $b_1$ - bzw.  $b_2$ -Symmetrie nach dem Modell von Creighton [207] für eine Orientierung senkrecht zur Oberfläche relative Verstärkungsfaktoren von  $A_{a_2} < A_{b_1} = A_{b_2}$  bzw. für eine Orientierung parallel zur Oberfläche von  $A_{a_2} = A_{b_1} > A_{b_2}$  besitzen. Die meisten Spektrallinien in den Gap-Mode-SERS-Spektren von **1**-Monoschichten weisen  $a_1$ - oder  $b_2$ -Symmetrie auf, außerdem werden insbesondere bei niedrigeren Raman-Verschiebungen mehrere  $b_1$ -Schwingungen beobachtet. Im Gegensatz dazu kann nur jeweils eine Spektrallinie, welche durch eine Schwingung mit  $a_2$ -Symmetrie hervorgerufen wird, festgestellt werden. Daher ist es wahrscheinlich, daß die Benzolgruppen in den Monoschichten vorzugsweise senkrecht zur Oberfläche des Substrats orientiert sind. Allerdings ist eine Bestimmung der Orientierung der Moleküle in den Adsorbatschichten kompliziert, da die Unterschiede zwischen den Raman-Spektren der kristallinen Substanz und den Gap-Mode-SERS-Spektren relativ gering sind und viele Schwingungsmoden  $a_1$ -Symmetrie besitzen, also Komponenten des Polarisierbarkeitstensors in alle Richtungen aufweisen.

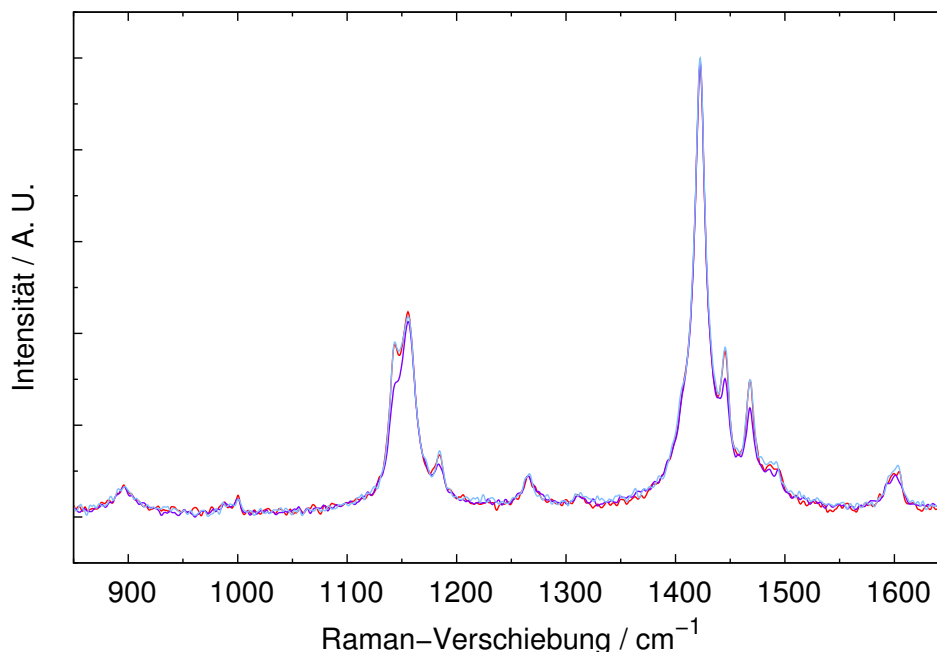


Abb. 56: Raman-Spektren einer gesättigten Lösung von **1**-Molekülen in  $\text{CCl}_2\text{H}_2$  (rot: unbestrahlt, violett: nach UV-Bestrahlung (365 nm, 30 min), blau: nach Bestrahlung mit blauem Licht (435 nm, 30 min,  $\lambda_{\text{ex}} = 1064.0$  nm).

Für in  $\text{CCl}_2\text{H}_2$  gelöstes **1** konnte die photoinduzierte cis-trans-Isomerisation der Azobenzolfunktionalität in dem im folgenden dargestellten Experiment nachgewiesen werden (Abb. 56). Dabei wurde zunächst ein Spektrum der Probe aufgezeichnet, diese danach für 30 min mit UV-Licht (365 nm) bestrahlt, ein weiteres Spektrum gemessen, die Probe für 30 min mit blauem Licht (435 nm) bestrahlt und anschließend wiederum ein Spektrum bestimmt. Die meisten Spektrallinien werden durch das Lösungsmittel hervorgerufen und bleiben in den drei Spektren konstant. Allerdings kann nach der Bestrahlung mit UV-Licht eine deutliche Verringerung der Intensitäten der Spektrallinien bei 1144, 1184, 1445 und 1468  $\text{cm}^{-1}$  (um 0.22, 0.14, 0.15 bzw. 0.18) und nach Bestrahlung mit blauem Licht eine Regeneration der Intensitäten dieser Spektrallinien festgestellt werden. In [232] wurden die Raman-Spektren von trans- und cis-konfiguriertem Azobenzol untersucht. Das Spektrum des trans-Azobenzols weist eine große Ähnlichkeit mit den Spektren von **1** auf. Allerdings werden in dem Spektrum von cis-Azobenzol für die Banden in dem Bereich zwischen 1000 und 1600  $\text{cm}^{-1}$  deutlich geringere Intensitäten beobachtet. Auch in den berechneten Spektren von **1** werden in diesem Spektralbereich für die meisten Banden für die trans-konfigurierte Substanz größere Intensitäten gefunden als für die cis-konfigurierte. Daher können die Veränderungen bei Bestrahlung der Probe mit UV-Licht oder blauem Licht durch die trans-cis- bzw. cis-trans-Photoisomerisation der Azobenzolfunktionalität erklärt werden. Problematisch bei dieser Messung war, daß die maximale Konzentration von **1** in der Lösung relativ gering ist und die Spektrallinien des Lösungsmittels sich mit denen der Substanz überlagern, weshalb relativ lange Meß-



zeiten (von ca. 2 h) notwendig waren, um für die intensivsten Banden ein akzeptables Signal-Rausch-Verhältnis zu erreichen.

Desweiteren wurden Untersuchungen von Gap-Mode-SERS-Proben durchgeführt, bei denen die Monoschichten in mittels UV-Licht oder blauem Licht bestrahlten **1**-Lösungen präpariert wurden. Bei diesen Experimenten konnten im Vergleich zu Proben, die in unbestrahlten Lösungen hergestellt wurden, keine eindeutigen Veränderungen der Struktur der Spektren nachgewiesen werden. Daraus kann geschlossen werden, daß entweder Moleküle mit einer trans-konfigurierten Azobenzolgruppe bevorzugt adsorbieren, Adsorbatmoleküle mit einer cis-konfigurierten Azobenzolfunktionalität durch solche mit einer trans-konfigurierten Funktionalität in Austauschadsorptionsprozessen verdrängt werden oder im Verlauf der Absorption die cis-trans-Isomerisation der Azobenzoleinheit durch Wechselwirkungen mit dem Substrat oder durch intermolekulare Wechselwirkungen (wie z. B. Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Amidgruppen oder Wechselwirkungen zwischen den  $\pi$ -Elektronen in den Azobenzolgruppen) erfolgt.

## 6 Monoschichten der übrigen azobenzolhaltigen Amide

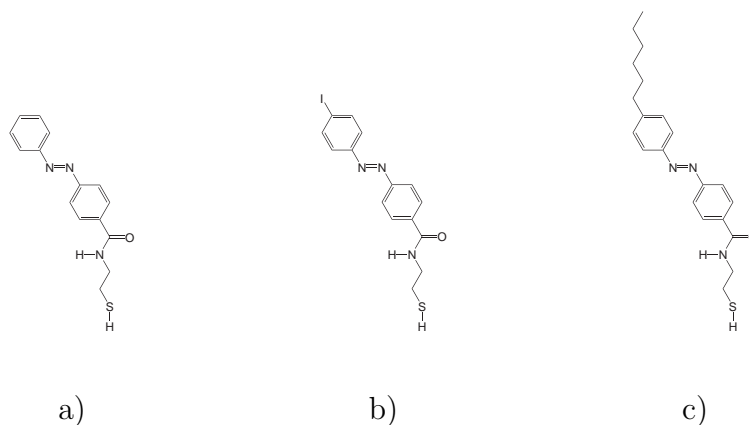


Abb. 57: a) *trans*-*N*-(2-Mercaptoethyl)-4-phenylazo-benzamid (**1**), b) *trans*-4-(4-Iodophenylazo)-*N*-(2-mercaptoethyl)-benzamid (**2**), c) *trans*-4-(4-Hexylphenylazo)-*N*-(2-mercaptoethyl)-benzamid (**3**).

Neben den im vorigen Abschnitt dargestellten Untersuchungen von Monoschichten des azobenzolhaltigen Amids *N*-(2-Mercaptoethyl)-4-phenylazo-benzamid (**1**) auf Au(111)-Oberflächen wurden analoge Experimente an Monoschichten von zwei anderen azobenzolhaltigen Amiden durchgeführt. 4-(4-Iodphenylazo)-*N*-(2-mercaptoethyl)-benzamid (**2**) unterscheidet sich von **1** dadurch, daß es ein Iodatome an der Azobenzolgruppe aufweist, und 4-(4-Hexylphenylazo)-*N*-(2-mercaptoethyl)-benzamid dadurch, daß es dort eine Hexylkette besitzt (s. a. Abb. 57). Außerdem wurden in einer Oberflächensynthese Monoschichten von azobenzolhaltigen Amiden präpariert, die mittels photoelektrochemischen Messungen untersucht wurden.

### 6.1 Bestimmung der Schichtdicke

#### 6.1.1 Röntgenreflektivitätsmessungen

In Abb. 58 ist die Reflektivität einer **2**-Monoschicht auf einer einkristallinen Au(111)-Oberfläche dargestellt. Wie auch für **1**-Monoschichten (Abs. 5.3.1) wird eine Modulation der Reflektivität durch die Streuung an der Adsorbatschicht beobachtet. Die Amplitude dieser Oszillation ist deutlich stärker ausgeprägt als für **1**-Monoschichten. Dieses wird durch die wesentlich stärkere Streuung an den Iodatomen bewirkt. Aus der Oszillationsperiode von  $\Delta q_z = 0.36 \pm 0.01 \text{ \AA}^{-1}$  kann eine Dicke der Monoschicht von  $17.4 \pm 0.4 \text{ \AA}$  abgeschätzt werden.

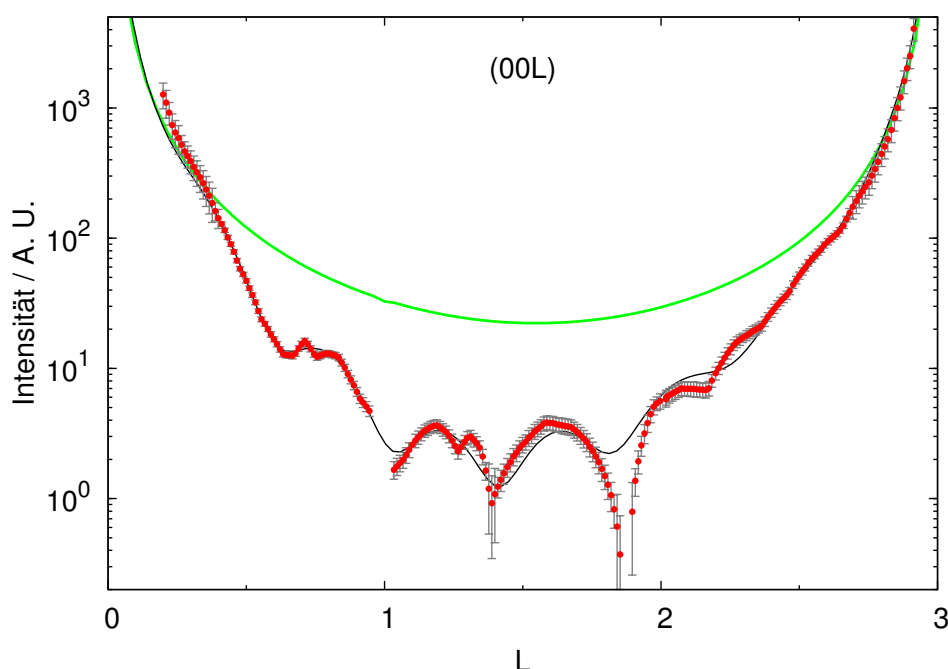


Abb. 58: Röntgenreflektivität einer Monoschicht von **2**-Molekülen (rote Punkte) auf einer Au(111)-Oberfläche und der beste Fit für das Modell (schwarze Linie). Zum Vergleich ist der Fit der Reflektivität für eine reine Au(111)-Oberfläche dargestellt (grüne Linie).

Zur Auswertung der Reflektivitätsmessungen wurde ein ähnliches Modell verwendet wie bei der Untersuchung der **1**-Monoschichten. Allerdings mußte angenommen werden, daß die **2**-Moleküle sowohl senkrecht als auch parallel zur Oberfläche orientiert adsorbieren können. Für Modelle, in denen die **2**-Moleküle ausschließlich senkrecht zur Oberfläche orientiert waren, konnten keine zufriedenstellenden Ergebnisse erhalten werden. Der Debye-Waller-Faktor der ersten Goldschicht und die Rauigkeit der Substratoberfläche waren freie Fitparameter.

Die Parameter des besten Fits sind in Tab. 7 und die dazugehörige Elektronendichteverteilung ist in Abb. 59 dargestellt. Der Bedeckungsgrad beträgt  $\Theta = 0.26 \pm 0.02$  und ist somit niedriger als für **1**-Monoschichten. Diese Beobachtung stimmt mit den Ergebnissen der elektrochemischen Untersuchungen (Abs. 5.4.1 bzw. 6.2.1.1) überein. In der Elektronendichteverteilung können drei sehr intensive Peaks, welche durch die obersten Goldschichten hervorgerufen werden, festgestellt werden. Der Peak der äußersten Schicht ist verbreitert und weist eine deutlich geringere Intensität als die beiden anderen auf, was durch den großen Debye-Waller-Faktor und die hohe Rauigkeit des Substrats bewirkt wird. Außerdem werden ein schwächerer Peak sowie ein Bereich mit einer geringeren Elektronendichte, der in einem weiteren Peak endet, beobachtet. Der untere Peak resultiert aus der Überlagerung der Elektronendichteverteilungen der Schwefelatome und der flach auf der Substratoberfläche liegenden Adsorbatmoleküle. Der Bereich geringerer Elektronendichte wird durch die aufrecht stehenden Moleküle verursacht.

Die am Ende der molekularen Ketten befindlichen Iodatome können dabei wegen ihrer hohen Elektronendichte eindeutig nachgewiesen werden. Der Anteil der senkrecht zur Oberfläche orientierten Moleküle in der Monoschicht wird mit 0.73 abgeschätzt. Die mittlere Dicke der Adsorbatschicht beträgt  $13.1 \pm 0.9$  Å bzw. in den Bereichen, in denen die Moleküle senkrecht zur Oberfläche orientiert sind,  $16.4 \pm 0.9$  Å. Unter der Annahme, daß die Moleküle eine Kettenlänge von  $17.9 \pm 1.8$  Å besitzen, ergibt sich in diesen Bereichen ein Verkipfungswinkel von  $\alpha = 37.1 \pm 8.2^\circ$  relativ zur Oberflächennormalen. Dieser ist vergleichbar mit dem für 1-Monoschichten bestimmten Wert. Der Fit weist bei kleinen  $L$ -Werten und im Anti-Bragg-Bereich geringfügige Abweichungen von den Meßdaten auf. Diese können damit erklärt werden, daß bei kleineren  $L$ -Werten keine Rocking-Scans durchgeführt wurden und die entsprechenden Referenzwerte interpoliert werden mußten, sowie dadurch, daß die Intensitäten im Anti-Bragg-Bereich in der Größenordnung des Untergrunds liegen.

Parameter	Modell
$\sigma_{\text{rms}} / \text{Å}$	$2.34 \pm 0.42$
$\text{DW}_{\text{Au}} / \text{Å}^2$	$15 \pm 1$
$\Delta z / \text{Å}$	$2.1 \pm 0.3$
senkrecht zur Oberfläche	
$\Theta$	$0.19 \pm 0.01$
$d / \text{Å}$	$14.3 \pm 0.6$
$\alpha / ^\circ$	$37.1 \pm 8.2$
$\text{DW}_{\text{Mol}} / \text{Å}^2$	$7 \pm 6$
parallel zur Oberfläche	
$\Theta$	$0.07 \pm 0.01$
$d / \text{Å}$	$2.4 \pm 0.1$
$\alpha / ^\circ$	$82.4 \pm 0.8$
$\text{DW}_{\text{Mol}} / \text{Å}^2$	$50 \pm 4$
gesamte Monoschicht	
$\Theta$	$0.26 \pm 0.02$
$d / \text{Å}$	$11.0 \pm 0.6$
$\chi^2$	2.40

Tab. 7: Parameter des besten Fits und entsprechendes  $\chi^2$  für eine Monoschicht von 2-Molekülen auf Au(111).

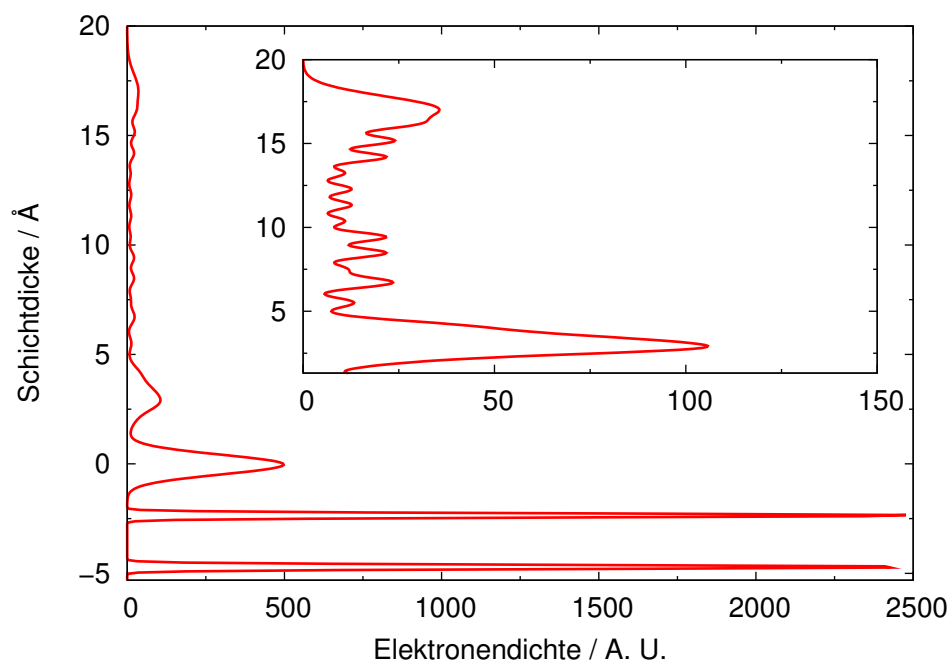


Abb. 59: Elektronendichteverteilung einer Monoschicht von **2**-Molekülen auf einer Au(111)-Oberfläche.

### 6.1.2 Ellipsometrie

Die ellipsometrische Schichtdicke von **2**-Monoschichten auf einkristallinen Au(111)-Oberflächen wurde durch Messung von 26 Spektren und Modellierung als  $16.0 \pm 7.3 \text{ Å}$  bestimmt ( $A = 1.96 \pm 3.64$ ,  $B = -0.04 \pm 0.15 \text{ μm}^2$ ,  $C = 0.01 \pm 0.01 \text{ μm}^4$ ,  $D = 0.09 \pm 0.26 \text{ μm}$ , mittlere Standardabweichung:  $0.84 \cdot 10^{-3}$ , s. a. Abs. 4.3.3). Sie ist mit dem bei den Röntgenreflektivitätsmessungen (Abs. 6.1.1) erhaltenen Wert sehr gut vergleichbar. Außerdem ähnelt sie der Schichtdicke von **1**-Monoschichten (Abs. 5.3.1 und 5.3.2). Die Monoschichten von **2**-Molekülen sind wesentlich rauer als die von **1**-Molekülen, was dem Ergebnis der Röntgenreflektivitätsmessungen entspricht und vermutlich dadurch bewirkt wird, daß die Iodatome sterisch vergleichsweise anspruchsvoll sind und relativ starke abstoßende elektrostatische Wechselwirkungen zwischen ihnen auftreten. Mit einer Länge der **2**-Moleküle von  $17.9 \pm 1.8 \text{ Å}$  (MM2 [222]) ergibt sich ein mittlerer Verkippungswinkel von  $39.4 \pm 37.5^\circ$  relativ zur Oberflächennormalen.

## 6.2 (Photo)elektrochemische Untersuchungen

### 6.2.1 4-(4-Iodphenylazo)-*N*-(2-mercaptoethyl)-benzamid

#### 6.2.1.1 Reine Monoschichten

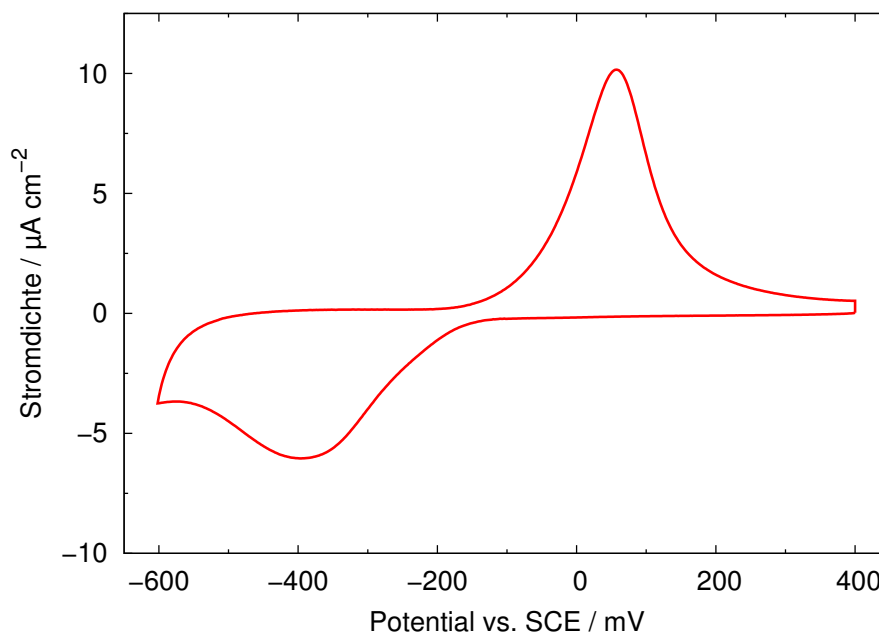


Abb. 60: Zyklovoltammogramm einer **2**-Monoschicht auf einer Au(111)-Oberfläche in 0.1 M NaClO<sub>4</sub> und Britton-Robinson-Puffer (pH = 4.95) bei einer Meßgeschwindigkeit von 20 mV/s.

Das elektrochemische Verhalten von **2**-Monoschichten auf einkristallinen Au(111)-Oberflächen wurde in 0.1 M NaClO<sub>4</sub> und Britton-Robinson-Puffer in dem pH-Bereich zwischen 5 und 9 untersucht. Ein entsprechendes Zyklovoltammogramm ist in Abb. 60 dargestellt. Wie auch für **1**-Monoschichten (Abs. 5.4.1) wird ein Paar von Redoxpeaks beobachtet, welche durch die reduktive Protonierung bzw. oxidative Deprotonierung der Azobenzolgruppen verursacht werden. Die Ladungsdichten der Redoxpeaks sind unabhängig von der Meßgeschwindigkeit und dem pH-Wert. Für den anodischen Peak wird im Vergleich zu den **1**-Monoschichten eine deutlich geringere Ladungsdichte von  $58.2 \pm 1.1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  bestimmt. Auch für **2**-Monoschichten kann im Verlauf von mehreren Potentialzyklen eine Verringerung der Ladungsdichte festgestellt werden.

Die Abhängigkeit der Potentiale der Redoxpeaks von dem pH-Wert ist in Abb. 61 dargestellt. Sie ist vergleichbar mit der für **1**-Monoschichten, allerdings können zwei deutliche Unterschiede festgestellt werden. Zum einen tritt der kathodische Peak bei niedrigeren pH-Werten bei um ungefähr 100 mV negativeren Potentialen auf und zum anderen wird der anodische Peak im gesamten pH-Bereich bei um etwa 90 mV positiveren Potentialen beobachtet. Das kathodische Peakpotential nimmt in dem pH-Bereich von 5 bis 8 mit Steigungen zwischen  $-18.9$  und  $-103.9$  mV/pH ab und steigt bei pH = 9

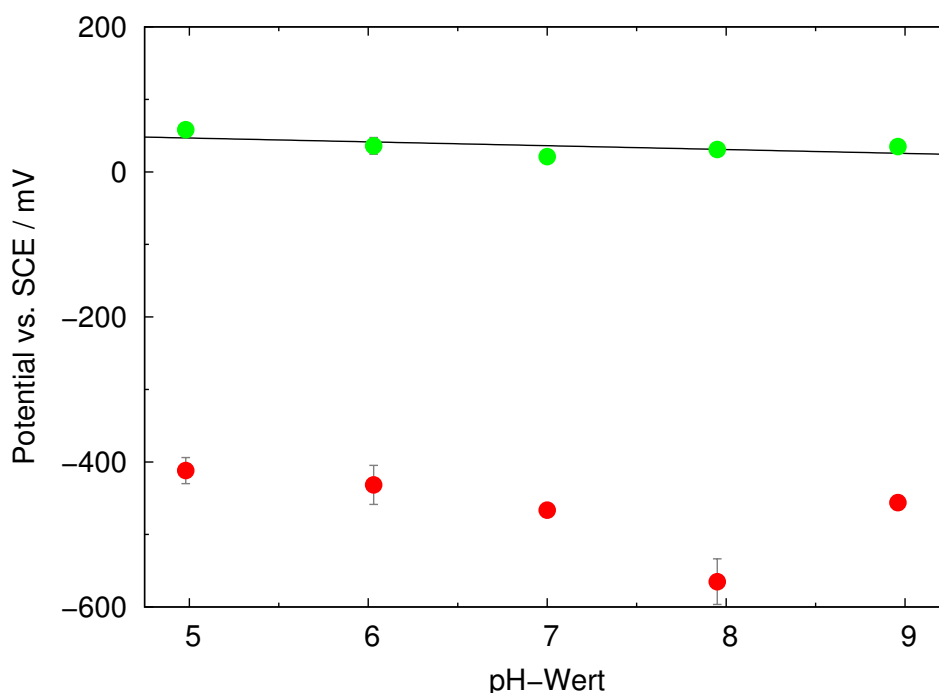


Abb. 61: Abhängigkeit des kathodischen (rot) und des anodischen Peakpotentials (grün) für **2**-Monoschichten auf Au(111)-Oberflächen von dem pH-Wert. Als Elektrolyt wurde 0.1 M NaClO<sub>4</sub> und Britton-Robinson-Puffer verwendet. Die Meßgeschwindigkeit betrug 20 mV/s.

wieder an. Im Gegensatz dazu bleibt das anodische Peakpotential in dem untersuchten pH-Bereich mit einer Steigung von  $-5.3 \text{ mV/pH}$  nahezu konstant. Das Mittelpunktspotential besitzt zwischen  $\text{pH} = 5$  und 8 eine Steigung von  $-20.1$  bis  $-46.7 \text{ mV/pH}$ . Die im Vergleich zu **1**-Monoschichten geringere elektrochemische Reversibilität kann durch Behinderungen des Protonentransports in den Adsorbatschichten erklärt werden, welche durch die sterisch relativ anspruchsvollen Iodatome in den **2**-Molekülen verursacht werden.

Die Transferkoeffizienten der Reduktions- und der Oxidationsreaktion  $\alpha$  bzw.  $(1 - \alpha)$  sowie die heterogenen Standardgeschwindigkeitskonstanten des Elektronentransfers für die beiden Reaktionen  $k_f$  bzw.  $k_b$  wurden mit Hilfe der Laviron-Theorie (s. a. Abs. 5.4.1) bestimmt. Im Gegensatz zu **1**-Monoschichten wird für die Transferkoeffizienten eine deutliche pH-Abhängigkeit festgestellt (Abb. 62). Die Werte von  $\alpha z$  und  $(1 - \alpha)z$  betragen bei  $\text{pH} = 5$  nahezu 1 und fallen hin zu größeren pH-Werten mit Steigungen von  $-0.179/\text{pH}$  bzw.  $-0.052/\text{pH}$  ab. Bei niedrigen pH-Werten werden somit eindeutig Zwei-Elektronen-Transferreaktionen beobachtet, allerdings ergeben sich bei höheren pH-Werten besonders für die Reduktionsreaktion starke Abweichungen. Diese können durch die niedrigeren Protonenkonzentrationen im Elektrolyten oder die Existenz von nur teilweise protonierten Zuständen erklärt werden. Die Geschwindigkeitskonstanten des Elektronentransfers  $k_f$  und  $k_b$  weisen eine ähnliche Abhängigkeit von dem pH-Wert auf (Abb. 63)

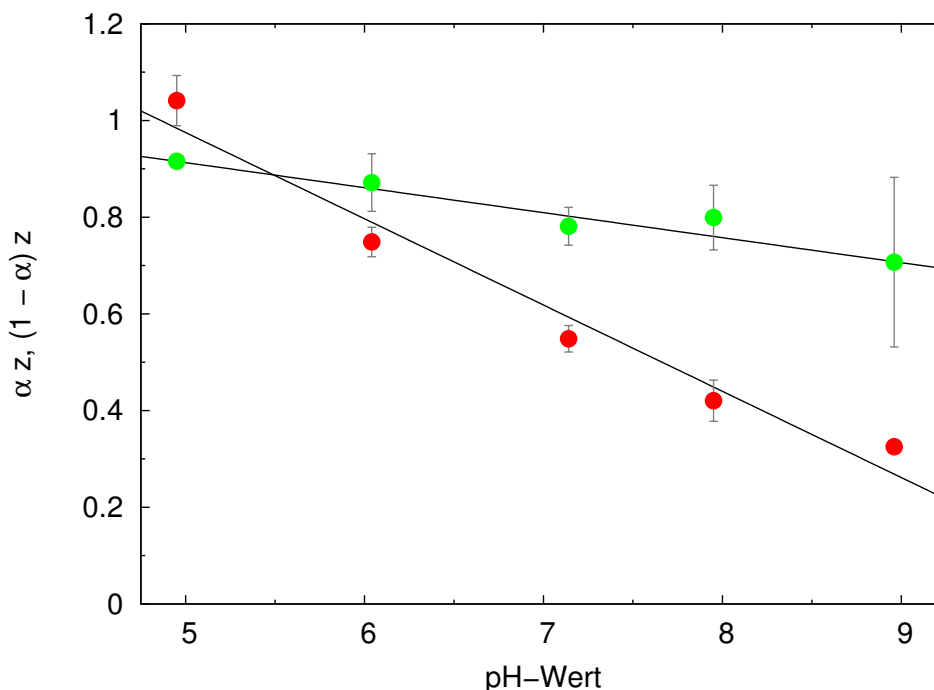


Abb. 62: Abhängigkeit von  $\alpha z$  (rot) bzw.  $(1 - \alpha)z$  (grün) von dem pH-Wert für **2**-Monoschichten auf Au(111)-Oberflächen in 0.1 M NaClO<sub>4</sub> und Britton-Robinson-Puffer.

wie die für **1**-Monoschichten. Insbesondere stimmen die Geschwindigkeitskonstanten der Reduktionsreaktion gut mit denen für **1**-Monoschichten überein. Allerdings sind die der Oxidationsreaktion um ungefähr eine Größenordnung größer als für **1**-Monoschichten. Dieses kann mit der größeren strukturellen Inhomogenität der **2**-Adsorbatschichten (wie sie in den Röntgenreflektivitätsuntersuchungen (Abs. 6.1.1) und den ellipsometrischen Messungen (Abs. 6.1.2) festgestellt wurde) und dadurch bewirkte geringere sterische Beeinträchtigungen erklärt werden.

Die Halbwertsbreite des kathodischen Peaks beträgt  $186 \pm 36$  mV und die des anodischen Peaks  $153 \pm 30$  mV. Diese Werte sind deutlich größer als für **1**-Monoschichten und können durch repulsive intermolekulare Wechselwirkungen (vgl. Abs. 2.4.3) sowie die höhere Unordnung der **2**-Monoschichten bewirkt werden.

Die Doppelschichtkapazität wurde bei Potentialen oberhalb der Redoxpeaks bestimmt (typischerweise zwischen 325 und 375 mV) und beträgt  $24.6 \pm 3.6 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ . Sie ist nahezu doppelt so groß wie die von **1**-Monoschichten und muß, da die in den Röntgenreflektivitätsmessungen bzw. ellipsometrischen Untersuchungen (Abs. 6.1.1 und 6.1.2) erhaltenen Schichtdicken vergleichbar mit denen von **1**-Monoschichten sind, im wesentlichen durch die Iodatome bzw. die größere Inhomogenität der **2**-Monoschichten hervorgerufen werden. Mit den in den Röntgenreflektivitätsmessungen und den ellipsometrischen Untersuchungen erhaltenen Schichtdicken ergeben sich Dielektrizitätskonstanten für die Monoschichten von  $36.4 \pm 10.9$  bzw.  $44.4 \pm 26.7$ .



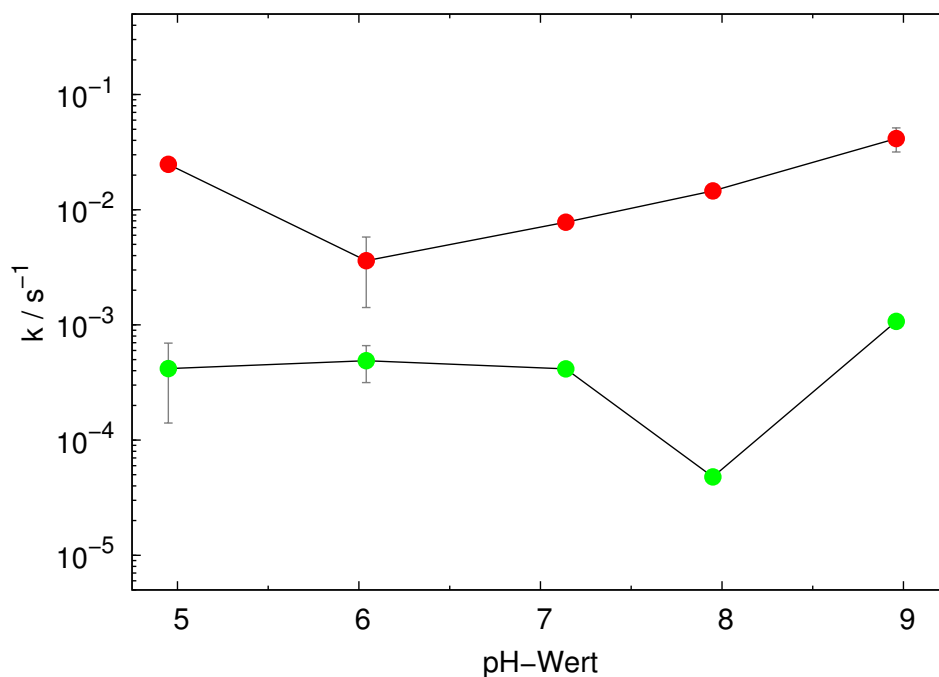


Abb. 63: Abhängigkeit der mittleren heterogenen Standardgeschwindigkeitskonstanten des Elektronentransfers für die Reduktion  $k_f$  (rot) bzw. Oxidation  $k_b$  (grün) von dem pH-Wert für **2**-Monoschichten auf Au(111)-Oberflächen in 0.1 M NaClO<sub>4</sub> und Britton-Robinson-Puffer.

#### 6.2.1.2 Gemischte Monoschichten

Das elektrochemische Verhalten von gemischten Monoschichten von **2** und *N*-Acetylcysteamin, die in Lösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen der beiden Substanzen auf einkristallinen Au(111)-Oberflächen präpariert worden waren, wurde in 0.1 M NaClO<sub>4</sub> und Britton-Robinson-Puffer in dem pH-Bereich zwischen 5 und 9 untersucht. In Abb. 64 ist ein entsprechendes zyklisches Voltammogramm dargestellt.

Wie auch für reine Monoschichten von **2** (Abs. 6.2.1.1) wird für gemischte Monoschichten mit *N*-Acetylcysteamin ein Paar von Redoxpeaks beobachtet, welche durch die reduktive Protonierung bzw. oxidative Deprotonierung der Azobenzolgruppen verursacht werden. Die Potentiale der Redoxpeaks sind unabhängig von den relativen Konzentrationen der beiden Substanzen. Allerdings wird eine Abhängigkeit zwischen den Potentialen und dem pH-Wert beobachtet (Abb. 65), die sich deutlich von der für reine **2**-Monoschichten unterscheidet. Das kathodische und das anodische Peakpotential nehmen in dem untersuchten pH-Bereich auf nahezu identische Weise ab. Die Steigung des Mittelpunktspotentials beträgt  $-47.3 \text{ mV/pH}$ . Die Potentialdifferenz der Redoxpeaks ist mit  $30 \pm 9 \text{ mV}$  nahezu konstant. Dieses bedeutet, daß die elektrochemischen Reaktionen wesentlich reversibler verlaufen als für reine **2**-Monoschichten, für die Peakseparationen von mindestens 400 mV beobachtet werden. Außerdem wird bei höheren pH-Werten keine Veränderung des Reaktionsmechanismus festgestellt. Die größere Reversibilität der elek-

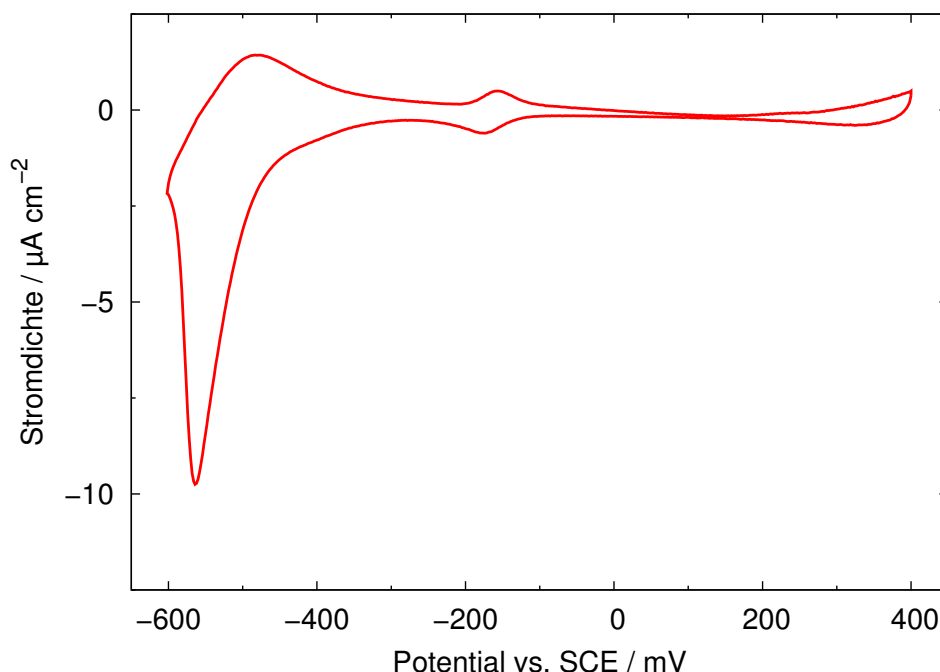


Abb. 64: Zyklovoltammogramm einer gemischten Monoschicht von **2** und *N*-Acetylcysteamin (0.2 : 0.8 mM) auf einer Au(111)-Oberfläche in 0.1 M NaClO<sub>4</sub> und Britton-Robinson-Puffer (pH = 5.05). Die Meßgeschwindigkeit betrug 20 mV/s.

trochemischen Reaktionen kann unter der Annahme erklärt werden, daß die **2**-Moleküle vorzugsweise einzeln in eine Matrix aus *N*-Acetylcysteamin-Molekülen eingebettet sind und daher nur geringe sterische Behinderungen auftreten. Desweiteren ist die Reversibilität größer als für gemischte Monoschichten von **1** mit *N*-Acetylcysteamin (Abs. 5.4.2). Die Ursache dafür könnte sein, daß in den gemischten Monoschichten der **2**-Moleküle wegen der stärkeren repulsiven Wechselwirkungen der Iodatome Phasenseparation nur in einem geringeren Maße auftritt.

Die Ladungsdichten der Redoxpeaks für die gemischten Monoschichten von **2** und *N*-Acetylcysteamin scheinen unabhängig von dem pH-Wert zu sein. Aus diesem Grund wurden die Meßwerte für identische Konzentrationen gemittelt. Allerdings weisen sie deutlich größere Streuungen auf als die für reine Monoschichten bestimmten Ladungsdichten, was auf eine relativ inhomogene Struktur der gemischten Monoschichten hindeutet. Die Abhängigkeit der Ladungsdichte des anodischen Peaks von der Konzentration von **2** in den Präparationslösungen ist in Abb. 66 dargestellt. Die Ladungsdichten sind im Vergleich zu reinen Monoschichten relativ gering, was damit erklärt werden kann, daß **2**-Moleküle wesentlich schlechter bzw. langsamer auf den Au-Oberflächen adsorbieren als *N*-Acetylcysteamin-Moleküle. Für Monoschichten, die in Lösungen von 0.2 mM **2** und 0.8 mM *N*-Acetylcysteamin präpariert wurden, wird eine Ladungsdichte des anodischen Peaks von  $0.02 \pm 0.01$  derjenigen für reine **2**-Monoschichten festgestellt. Im Vergleich zu gemischten Monoschichten von **1** und *N*-Acetylcysteamin sind die Kon-

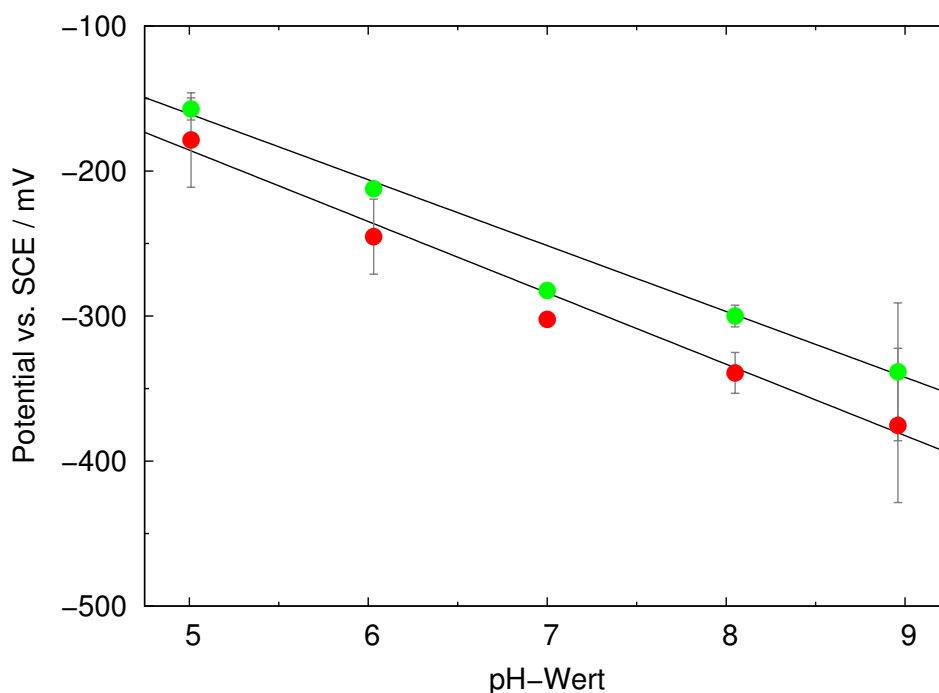


Abb. 65: Abhängigkeit des kathodischen (rot) und des anodischen Peakpotentials (grün) von dem pH-Wert für gemischte Monoschichten von **2** und *N*-Acetylcysteamin auf Au(111)-Oberflächen in 0.1 M NaClO<sub>4</sub> und Britton-Robinson-Puffer. Für das kathodische Peakpotential wurde eine Steigung von  $-49.2$  mV/pH und für das anodische Peakpotential eine von  $-45.4$  mV/pH bestimmt. Die Meßgeschwindigkeit betrug 20 mV/s.

zentrationen der **2**-Moleküle in den Monoschichten bei identischen Konzentrationen in den Lösungen wesentlich niedriger. Dieses kann durch eine durch die größere Masse der **2**-Moleküle bewirkte geringere Mobilität erklärt werden.

Im Rahmen der Meßgenauigkeit wurde keine Abhängigkeit der Doppelschichtkapazität von den Konzentrationen der beiden Substanzen bzw. von dem pH-Wert festgestellt. Die Doppelschichtkapazität wurde typischerweise zwischen 50 und 100 mV bestimmt und beträgt  $15.6 \pm 8.7$   $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ . Sie ist nahezu identisch mit dem Wert für reine *N*-Acetylcysteamin-Monoschichten ( $14.6 \pm 5.1$   $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ ), aber wesentlich geringer als für reine **2**-Monoschichten.

Für reine **2**-Monoschichten wie auch für gemischte Monoschichten mit *N*-Acetylcysteamin wurden umfangreiche Bestrahlungsexperimente durchgeführt, allerdings konnten wie für **1**-Monoschichten keine photoinduzierten Veränderungen der elektrochemischen Reaktivität beobachtet werden.

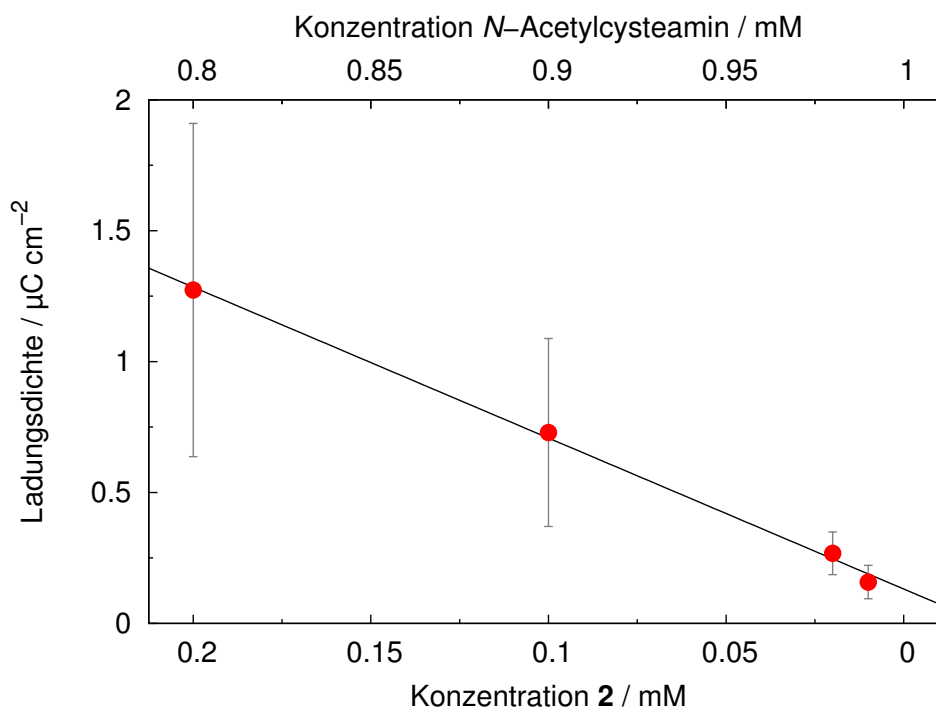


Abb. 66: Abhängigkeit der Ladungsdichte des anodischen Peaks von den Konzentrationen von **2** und *N*-Acetylcysteamin in den Präparationslösungen für gemischte Monoschichten auf Au(111)-Oberflächen in 0.1 M NaClO<sub>4</sub> und Britton-Robinson-Puffer. Die Meßgeschwindigkeit betrug 20 mV/s.

## 6.2.2 4-(4-Hexylphenylazo)-*N*-(2-mercaptoethyl)-benzamid

### 6.2.2.1 Reine Monoschichten

Die Monoschichten von **3**-Molekülen auf einkristallinen Au(111)-Oberflächen wurden analog zu denen von **1**- (Abs. 5.4.1) und **2**-Molekülen (Abs. 6.2.1.1) in 0.1 M NaClO<sub>4</sub> und Britton-Robinson-Puffer bei einem pH-Wert von 5.03 untersucht. Dabei wurde wiederum ein Paar von Redoxpeaks bei ungefähr  $-600$  mV sowie  $203 \pm 15$  mV festgestellt (Abb. 67), die mit der reduktiven Protonierung bzw. oxidativen Deprotonierung der Azobenzolgruppen assoziiert werden. Der kathodische Peak wird teilweise durch die reduktive Zersetzung des Lösungsmittels überlagert, weshalb eine eindeutige Bestimmung des Peakpotentials nicht möglich ist. Die Differenz zwischen den Redoxpotentialen ist wesentlich größer als für reine **1**- oder **2**-Monoschichten bei dem gleichen pH-Wert, was auf starke sterische Beeinträchtigungen der Redoxreaktionen in den **3**-Monoschichten durch van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Hexylgruppen hindeutet. Diese Beobachtung stimmt mit den Ergebnissen einer Untersuchung von Monoschichten von ähnlichen Verbindungen überein [116].

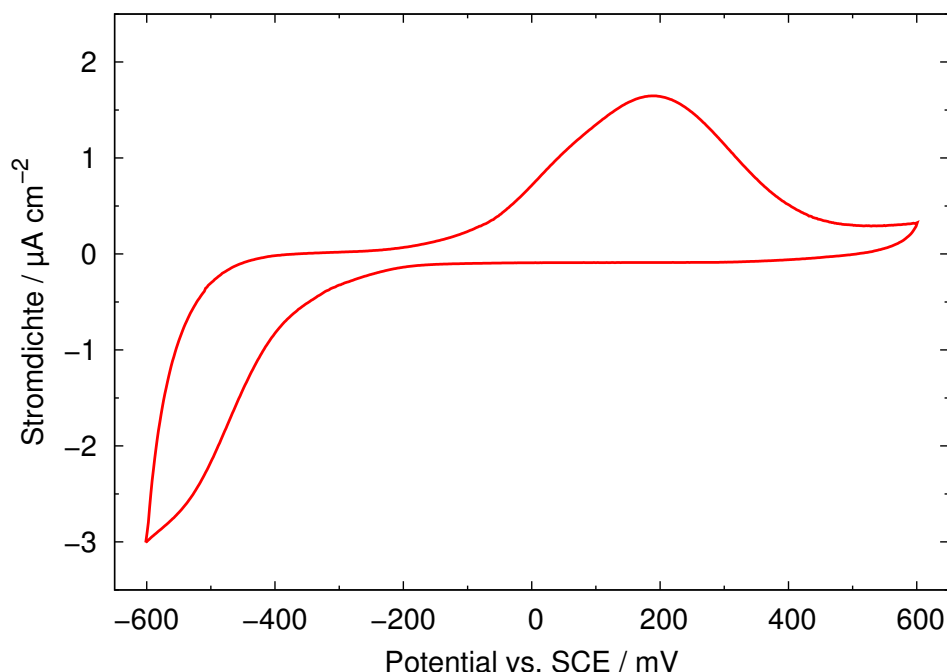


Abb. 67: Zyklisches Voltammogramm einer **3**-Monoschicht auf einer Au(111)-Oberfläche in 0.1 M NaClO<sub>4</sub> und Britton-Robinson-Puffer (pH = 5.03) bei einer Meßgeschwindigkeit von 20 mV/s.

Die Ladungsdichte des anodischen Peaks beträgt  $29.0 \pm 6.2 \mu\text{C/cm}^2$ . Da die Messungen nicht über den gesamten kathodischen Peak erfolgten und dementsprechend auch nicht sämtliche elektrochemisch aktiven Azobenzolgruppen in den Monoschichten Redoxreaktionen eingehen konnten, kann dieser Wert nicht mit den für **1**- bzw. **2**-Monoschichten erhaltenen Ladungsdichten direkt verglichen werden. Allerdings bilden offensichtlich auch **3**-Moleküle dichtgepackte Monoschichten auf Au-Oberflächen aus. Für Monoschichten von Substanzen, die sich von **3** dadurch unterscheiden, daß sie an der Azobenzolgruppe anstelle der Hexylkette eine Alkoholatgruppe aufweisen, wurde mit zunehmender Kettenlänge eine Verringerung der Ladungsdichten der Redoxpeaks beobachtet, wobei für die Verbindung mit einer Butanolatgruppe nur eine Umladung der elektrochemischen Doppelschicht festgestellt werden konnte [116]. Dieses wurde durch eine mit der Kettenlänge der Alkoholatgruppen zunehmende sterische Behinderung der Redoxreaktionen der Azobenzolgruppen in den Monoschichten erklärt.

Unter Verwendung der Laviron-Theorie (s. a. Abs. 5.4.1) ergibt sich für die oxidative Deprotonierungsreaktion ein Wert von  $(1 - \alpha)z = 1.13$ . Dieser entspricht einen Zwei-Elektronen-Transferprozeß, wie er auch für **2**-Monoschichten bei diesem pH-Wert beobachtet wird.

Die Halbwertsbreite des anodischen Peaks beträgt  $303 \pm 7 \text{ mV}$  und ist somit deutlich größer als für **1**- oder **2**-Monoschichten. Sie wird vermutlich hauptsächlich durch abstoßende van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Hexylketten der **3**-Moleküle in den Monoschichten bewirkt (s. a. Abs. 2.4.3).

Die Doppelschichtkapazität ergibt sich bei Potentialen oberhalb des anodischen Peaks (typischerweise zwischen 500 und 550 mV) als  $15.5 \pm 2.3 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ . Dieser Wert ist etwas größer als für **1**-Monoschichten. Idealerweise sollten Adsorbatschichten von länger-kettigen Substanzen kleinere Doppelschichtkapazitäten aufweisen. Dieses wurde auch für Monoschichten von Verbindungen dieser Klasse festgestellt [116]. Die Abweichungen können vermutlich damit erklärt werden, daß der Bedeckungsgrad in den **3**-Monoschichten geringer ist als in **1**-Monoschichten und die Adsorbatmoleküle durch intermolekulare Wechselwirkungen dichtgepackte Strukturen ausbilden.

#### 6.2.2.2 Gemischte Monoschichten

Für gemischte Monoschichten von **3** und *N*-Acetylcysteamin (bei Konzentrationen von 0.8 und 0.2 mM) auf einkristallinen Au(111)-Substraten wird in 0.1 M NaClO<sub>4</sub> und Britton-Robinson-Puffer bei einem pH-Wert von 5.03 ein Paar von Redoxpeaks bei etwa -600 mV bzw.  $186 \pm 4$  mV beobachtet. Diese Werte entsprechen denen für reine **3**-Monoschichten (s. Abs. 6.2.2.1). Daher werden die Peaks mit den Redoxreaktionen der Azobenzolgruppen in den Monoschichten assoziiert. Die Ladungsdichte des anodischen Peaks beträgt  $4.2 \pm 1.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Sie ist um einen Faktor von  $0.15 \pm 0.05$  geringer als für reine **3**-Monoschichten.

Für reine **3**-Monoschichten und gemischte Monoschichten mit *N*-Acetylcysteamin konnten wie für die Monoschichten von **1** (Abs. 5.4.1 bzw. 5.4.2) und **2** (Abs. 6.2.1.1 bzw. 6.2.1.2) keine photoinduzierten Veränderungen der elektrochemischen Reaktivität festgestellt werden.

#### 6.2.3 Oberflächensynthese

Neben der Präparation von azobenzolhaltigen selbstorganisierten Monoschichten mit geeigneten Adsorbatmolekülen können diese auch in Oberflächensynthesen hergestellt werden (s. a. Abs. 2.6.3). In diesem Abschnitt werden die Synthese sowie die photoelektrochemischen Untersuchungen von azobenzolhaltigen amidgekoppelten Alkylthiolatadsorbaten der Struktur  $\text{H}_2\text{N-R}_2\text{-NH-CO-Azo-CO-NH-R}_1\text{S-}$  auf Au-Oberflächen diskutiert. Die entsprechenden Experimente basieren auf Teilreaktionen einer Oberflächensynthese nach I. Willner [130, 131], mit der ein durch die photoinduzierte cis-trans-Isomerisation der Azobenzolgruppe betriebener molekularer Schlitten auf einer polykristallinen Au-Oberfläche hergestellt worden sein soll. Bei zykelvoltammetrischen Untersuchungen dieser Adsorbatschichten in 0.1 M Phosphatpuffer bei pH = 7.3 und einer Meßgeschwindigkeit von 500 mV/s wurden durch Bestrahlung mit Licht geeigneter Wellenlänge starke reversible Veränderungen der elektrochemischen Reaktivität festgestellt. Zu Beginn der Experimente wurde ein Paar von Redoxpeaks bei Potentialen von ca. -650 mV und 100 mV beobachtet, welche durch die elektrochemischen Protonierungs- bzw. Deprotonierungsreaktionen der Azobenzolgruppen verursacht werden. Durch Integration der Redoxpeaks wurde unter der Annahme von Zwei-Elektronen-Transferprozessen ein Bedeckungsgrad von  $2.5 \cdot 10^{-10} \text{ mol}/\text{cm}^2$  erhalten. Bei Bestrahlung der

Proben mit Licht einer Wellenlänge von  $350 \pm 30$  nm erfolgte eine Verringerung der Ladungsdichte um 85% und bei Bestrahlung mit Licht einer Wellenlänge von größer als 420 nm wurde eine vollständige Regeneration der ursprünglichen Ladungsdichten beobachtet. Außerdem konnten mittels chronoamperometrischen Messungen Geschwindigkeitskonstanten für die trans-cis-Photoisomerisationsreaktion von  $k_{tc} = 65 \text{ s}^{-1}$  und für die cis-trans-Isomerisation von  $k_{ct} = 15 \text{ s}^{-1}$  bestimmt werden.

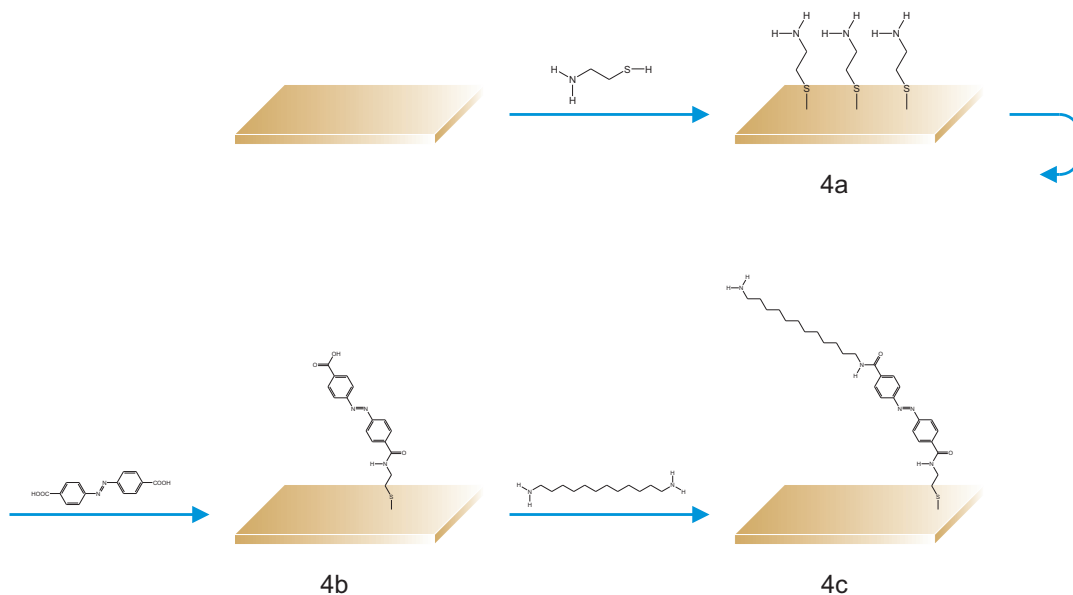


Abb. 68: Reaktionsschema der Oberflächensynthese nach I. Willner. Die in den Teilreaktionen hergestellten Oberflächenverbindungen werden als **4a** bis **4c** bezeichnet.

In dem ersten Reaktionsschritt der Oberflächensynthese (s. Abb. 68) wurde eine Cysteamin-Monoschicht (**4a**) auf der Goldoberfläche ausgebildet. Danach wurde 4-4'-Azobenzoldicarboxylsäure durch eine Amidkopplungsreaktion in die Monoschicht eingebracht (**4b**). Anschließend sollte 1,12-Diaminododecan in einer weiteren derartigen Reaktion an die freien Carboxylsäuregruppen gebunden werden (**4c**). In den beiden genannten Veröffentlichungen wurden die meisten experimentellen Parameter für die Reaktionsschritte der Oberflächensynthese allerdings nicht oder nur ungenau dargestellt. Aus diesem Grund mußten die Präparationsbedingungen für die ersten beiden Teilreaktionen entweder zusätzlicher Literatur entnommen oder experimentell bestimmt werden (s. u.). Zunächst wurden die **4a**-Monoschichten in wässrigen oder ethanolischen Lösungen mit Konzentrationen von 0.1 bzw. 1 mM auf polykristallinen Goldsubstraten (Drähten) präpariert. Dabei wurde die Einlegedauer zwischen 1 h und 4 d variiert. Typischerweise wurden ethanolische Lösungen mit Konzentrationen von 1 mM verwendet und als Einlegedauer 1 h gewählt. Für **4a**-Monoschichten konnten in dem untersuchten Potentialbereich nur Ströme, die durch die Umladung der elektrochemischen Doppelschicht verursacht werden, beobachtet werden (Abb. 69). Die Doppelschichtkapazität der **4a**-Monoschichten beträgt  $53.0 \pm 4.7 \text{ } \mu\text{F}/\text{cm}^2$  und ist somit deutlich größer als für

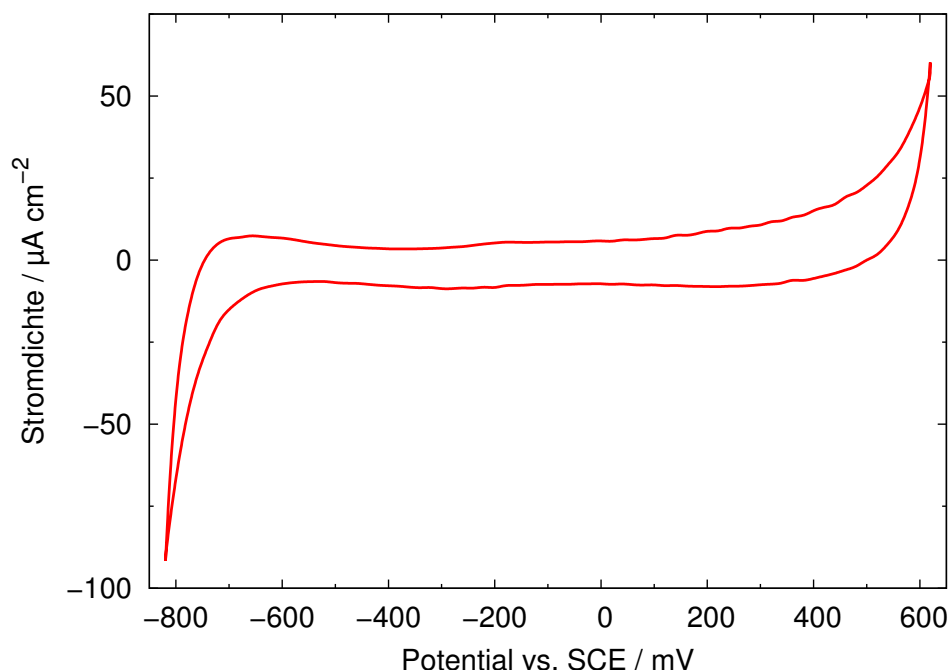


Abb. 69: Zyklisches Voltammogramm einer **4a**-Monoschicht auf einer polykristallinen Au-Oberfläche in 0.1 M Phosphatpuffer bei einem pH-Wert von 7.3. Die Meßgeschwindigkeit betrug 500 mV/s.

**1**-, **2**- oder **3**-Monoschichten auf einkristallinen Au(111)-Oberflächen (Abs. 5.4.1, 6.2.1.1 bzw. 6.2.2.1). Die unter verschiedenen experimentellen Bedingungen präparierten Monoschichten unterschieden sich nur geringfügig, was darauf hindeutet, daß die Cysteaminmoleküle innerhalb kurzer Zeit dichtgepackte und wohlgeordnete Monoschichten ausbilden.

In dem zweiten Teilschritt erfolgte die Kopplung von 4-4'-Azobenzoldicarboxylsäure (1 mM) an die Aminfunktionalitäten der Adsorbatmoleküle mittels 1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid (EDC) (10 mM) in ethanolischer Lösung. Die experimentellen Parameter für diesen Reaktionsschritt wurden aus [120] übernommen. Die Einlegedauern wurden zwischen 1 und 16 h variiert, wobei die besten Ergebnisse für 1 h erhalten wurden. Für die auf diese Weise präparierten Monoschichten auf polykristallinen Au-Oberflächen wurde ein Paar von Redoxpeaks bei ähnlichen Potentialen wie in [130] beobachtet (Abb. 70), allerdings erfolgte die Reduktion bei identischen Meßgeschwindigkeiten bei um ungefähr 150 mV positiveren Potentialen. Die höhere elektrochemische Reversibilität kann mit den unterschiedlichen Oberflächenstrukturen der Substrate bzw. den daraus resultierenden strukturellen Unterschieden der Monoschichten erklärt werden, da bei verschiedenen Präparationsbedingungen hergestellte **4b**-Monoschichten nahezu identische elektrochemische Reaktivitäten aufwiesen und in keinem Fall ähnlich negative Reduktionspotentiale wie in [130] beobachtet werden konnten. Die elektrochemische Reversibilität ist geringer als für **1**-Monoschichten auf einkris-



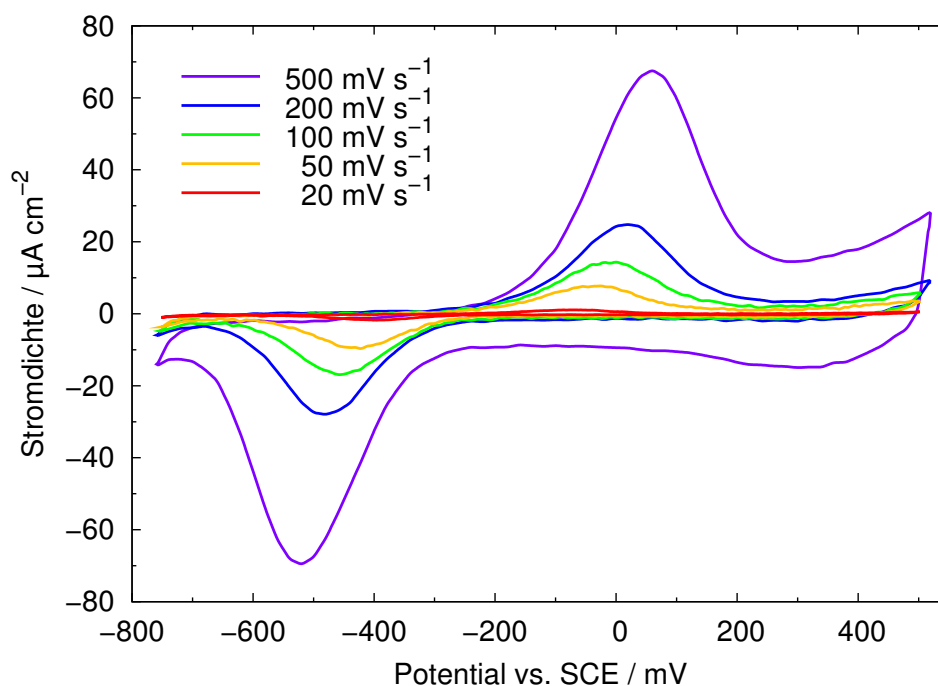


Abb. 70: Zyklische Voltammogramme einer **4b**-Monoschicht auf einer polykristallinen Au-Oberfläche in Abhängigkeit von der Meßgeschwindigkeit. Die Messungen wurden in 0.1 M Phosphatpuffer bei einem pH-Wert von 7.3 durchgeführt.

tallinen Au(111)-Oberflächen bei diesem pH-Wert. Die Ladungsdichte des anodischen Peaks beträgt  $66.5 \pm 25.4 \mu\text{C/cm}^2$ . Dieser Wert ist vergleichbar mit denen für **1**- und **2**-Monoschichten, allerdings weist er eine relativ große Streuung auf, was ein Anzeichen dafür ist, daß die Oberflächenmorphologie der Proben stark variiert. Die Transferkoeffizienten sowie die heterogenen Standardgeschwindigkeitskonstanten der reduktiven Protonierungs- bzw. oxidativen Deprotonierungsreaktion wurden unter Verwendung der Laviron-Theorie bestimmt (s. Abs. 5.4.1). Dabei wurden Werte von  $\alpha z = 0.74 \pm 0.12$  bzw.  $(1 - \alpha)z = 0.54 \pm 0.07$  gefunden. Dementsprechend werden auch für **4b**-Adsorbatschichten Abweichungen von den idealerweise zu erwartenden Zwei-Elektronen-Transferprozessen festgestellt. Als heterogene Standardgeschwindigkeitskonstanten des Elektronentransfers wurden für die Reduktion  $k_f = (4.5 \pm 4.0) \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  und für die Oxidation  $k_b = (21.1 \pm 13.3) \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  bestimmt. Diese sind prinzipiell mit den bei diesem pH-Wert erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten für **1**- bzw. **2**-Monoschichten vergleichbar. Die Halbwertsbreiten des kathodischen und des anodischen Peaks betragen  $184 \pm 6$  bzw.  $165 \pm 15 \text{ mV}$  und ähneln somit den Werten für **1**- bzw. **2**-Monoschichten. Die Doppelschichtkapazität ist mit  $51.1 \pm 7.5 \mu\text{F/cm}^2$  deutlich größer als für **1**-, **2**- und **3**-Monoschichten auf einkristallinen Au(111)-Oberflächen.

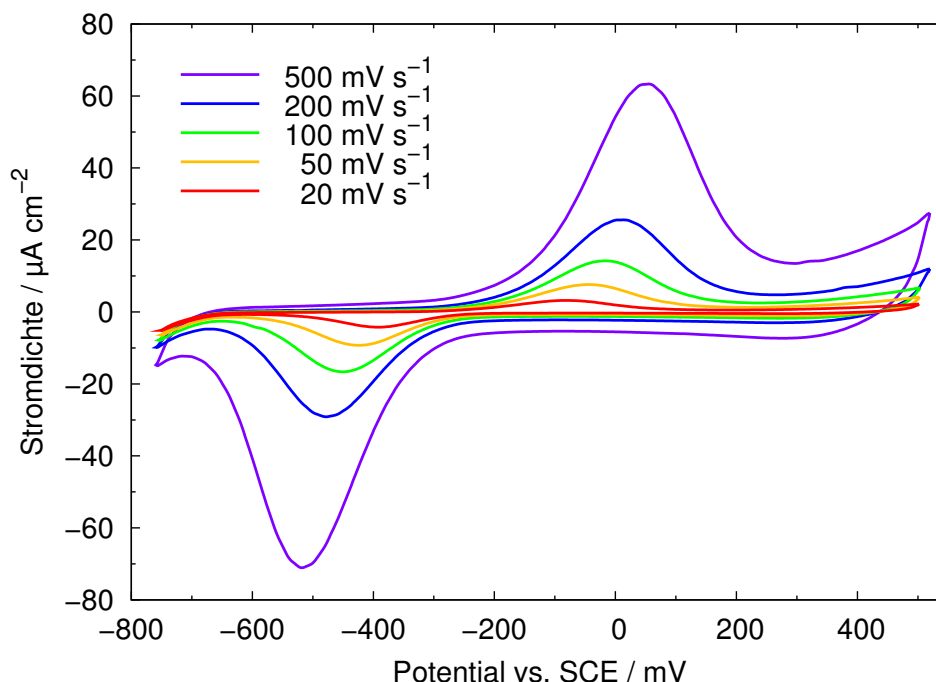


Abb. 71: Zyklische Voltammogramme einer **4c**-Monoschicht auf einer polykristallinen Au-Oberfläche in Abhängigkeit von der Meßgeschwindigkeit. Die Messungen wurden in 0.1 M Phosphatpuffer bei einem pH-Wert von 7.3 durchgeführt.

	<b>4b</b>	<b>4c</b>
$\sigma_{pa} / \mu\text{C}/\text{cm}^2$	$66.5 \pm 25.4$	$49.3 \pm 10.6$
$\alpha$	$0.74 \pm 0.12$	$0.72 \pm 0.11$
$1 - \alpha$	$0.54 \pm 0.07$	$0.58 \pm 0.07$
$k_f / \text{s}^{-1}$	$(4.5 \pm 4.0) \cdot 10^{-3}$	$(5.6 \pm 4.4) \cdot 10^{-3}$
$k_b / \text{s}^{-1}$	$(21.1 \pm 13.3) \cdot 10^{-3}$	$(19.6 \pm 9.4) \cdot 10^{-3}$
$\Delta E_{pc, 1/2} / \text{mV}$	$165 \pm 15$	$165 \pm 14$
$\Delta E_{pa, 1/2} / \text{mV}$	$184 \pm 6$	$190 \pm 5$
$C_d / \mu\text{F}/\text{cm}^2$	$51.1 \pm 7.5$	$44.5 \pm 0.4$

Tab. 8: Ergebnisse der elektrochemischen Untersuchungen von **4b**- und **4c**-Monoschichten auf polykristallinen Au-Oberflächen in 0.1 M Phosphatpuffer bei einem pH-Wert von 7.3.

Die dritte Teilreaktion wurde in [130] relativ genau beschrieben und sollte durch Einlegen der Proben in eine Lösung von 1,12-Diaminododecan in 0.1 M wässrigem HEPES-Puffer bei  $\text{pH} = 7.3$  mit 1 mM EDC für 90 min erfolgen. Zyklische Voltammogramme einer **4c**-Monoschicht auf polykristallinem Au-Oberflächen in 0.1 M Phosphatpuffer bei einem pH-Wert von 7.3 sind in Abb. 71 dargestellt. Die unter den besten Präparationsbedingungen erhaltenen Werte der Ladungsdichte des anodischen Peaks, der Transferkoeffizienten, der heterogenen Standardgeschwindigkeitskonstanten, der Halbwertsbreiten der Redoxpeaks sowie der Doppelschichtkapazität können Tab. 8 entnommen werden. Sie unterscheiden sich nicht von den für **4b**-Monoschichten bestimmten Werten. Daher kann nicht geklärt werden, ob der letzte Reaktionsschritt tatsächlich erfolgte, allerdings scheint es in Hinblick auf eine durch die zusätzlichen Alkylketten zu erwartende stärkere sterische Behinderung des Protonentransports in den Adsorbatschichten und die dadurch verursachten Veränderungen der elektrochemischen Reaktivität, wie sie z. B. für **1**- bzw. **3**-Monoschichten beobachtet wurden, als nicht wahrscheinlich.

Die **4b**- und **4c**-Monoschichten wurden intensiv bezüglich durch die trans-cis-Photoisomerisationsreaktion der Azobenzolgruppen bewirkten Veränderungen der elektrochemischen Reaktivität untersucht. Allerdings konnten bei der Bestrahlung mit UV-Licht (Labino Spotlight) keine Unterschiede, insbesondere auch keine Veränderungen der Ladungsdichte, festgestellt werden. Dieses könnte verschiedene Ursachen haben. Zum einen deutet die höhere elektrochemische Reversibilität darauf hin, daß die Monoschichten relativ rauh sind, zum anderen ergeben sich aus den Ladungsdichten der anodischen Peaks höhere Bedeckungsgrade von  $(3.4 \pm 1.3) \cdot 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$  für **4b** bzw. von  $(2.6 \pm 0.5) \cdot 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$  für **4c** (unter Annahme von Zwei-Elektronen-Transferprozessen) als von Willner angegeben wurden. Durch beide Effekte können sterische Behinderungen der Isomerisationsreaktionen der Azobenzolgruppen resultieren, welche die Photoreaktivität möglicherweise vollständig unterdrücken. Daher wurde versucht, die Konzentration der Azobenzolgruppen in den Monoschichten zu verringern und somit sterische Behinderungen der Photoisomerisationsreaktionen zu reduzieren. Dieses erfolgte entweder in dem ersten Reaktionsschritt durch Präparation von gemischten Monoschichten von Cysteamin und *n*-Propan- bzw. *n*-Butanthiol oder im zweiten Reaktionsschritt durch simultanes Einbringen von 4-4'-Azobenzoldicarboxylsäure und Benzoesäure in die Adsorbatschichten. Für die gemischten Monoschichten wurden Redoxpotentiale bestimmt, die identisch mit denen für reine Monoschichten sind (vgl. a. Abs. 5.4.2). Im Gegensatz dazu wurde eine deutliche Abhängigkeit der Ladungsdichten der Redoxpeaks von den Konzentrationen der Spacermoleküle festgestellt (Tab. 9). Die Ladungsdichten nehmen bei gleichen Konzentrationen von *n*-Propanthiol über Benzoesäure zu *n*-Butanthiol stark ab. Dementsprechend werden die Amingruppen der Cysteaminmoleküle in gemischten Monoschichten mit *n*-Butanthiol vermutlich deutlich stärker sterisch behindert als in solchen, die *n*-Propanthiol enthalten. Daher können diese SAMs mit gemischten Monoschichten von **1** und *n*-Hexanthiol bzw. *n*-Octanthiol verglichen werden (Abs. 5.4.2). Außerdem wurden für die gemischten Monoschichten Abhängigkeiten der Doppelschicht-

kapazitäten von den Konzentrationen der unterschiedlichen Moleküle festgestellt. Für die gemischten Monoschichten mit den *n*-Alkylthiolen ergaben sich bei höheren Konzentrationen der Spacermoleküle deutliche Abnahmen der Doppelschichtkapazität (z. B.  $21.0 \pm 1.8 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  für 0.8 mM *n*-Propanthiol), wohingegen die Doppelschichtkapazität für gemischte Monoschichten mit Benzoesäure im wesentlichen unabhängig von den Konzentrationen der verschiedenen Substanzen ist. Auch für die gemischten Monoschichten konnten keine Hinweise auf photoinduzierte Veränderungen der elektrochemischen Reaktivität festgestellt werden, was wie für die Monoschichten der übrigen azobenzolhaltigen Amide vermutlich hauptsächlich auf elektronische Effekte zurückzuführen ist.

<i>n</i> -Propanthiol	
<i>c</i> / mM	$\sigma_a$ / $\mu\text{C}/\text{cm}^2$
0.5	$29.4 \pm 5.0$
0.8	$6.9 \pm 2.2$
<i>n</i> -Butanthiol	
<i>c</i> / mM	$\sigma_a$ / $\mu\text{C}/\text{cm}^2$
0.5	$2.2 \pm 1.2$
0.9	$0.3 \pm 0.1$
Benzoesäure	
<i>c</i> / mM	$\sigma_a$ / $\mu\text{C}/\text{cm}^2$
0.5	$13.0 \pm 4.8$
0.9	$5.7 \pm 0.8$

Tab. 9: Die Ladungsdichten des anodischen Peaks für gemischte Monoschichten mit *n*-Propanthiol, *n*-Butanthiol bzw. Benzoesäure auf polykristallinen Au-Oberflächen in Abhängigkeit von den Konzentrationen der Spacermoleküle in 0.1 M Phosphatpuffer bei einem pH-Wert von 7.3. Die Gesamtkonzentration der Lösungen betrug jeweils 1 mM.

## 6.3 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

### 6.3.1 Infrarotspektroskopie

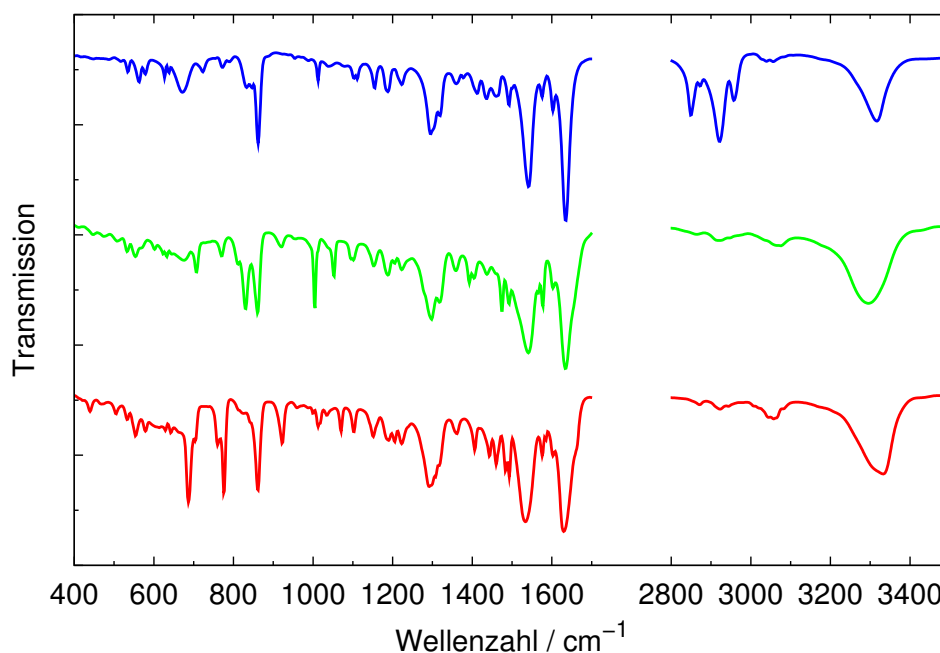


Abb. 72: Infrarotspektren von **1** (rot), **2** (grün) und **3** (blau) in KBr-Preßlingen.

Die Infrarottransmissionsspektren von **1**, **2** und **3** in KBr-Preßlingen sind in Abb. 72 dargestellt. Das Spektrum von **1** wurde bereits im Abs. 5.5.1 erläutert. Da die Spektren dieser Substanzen sehr ähnlich sind, ist eine Wiederholung der grundlegenden Diskussion der Zuordnung der Spektrallinien nicht nötig (vgl. Tab. 10 sowie Tab. 40 und 41 im Anhang). Unterschiede zwischen den Spektren dieser Verbindungen können insbesondere im Spektralbereich zwischen 600 und 1050 cm<sup>-1</sup> festgestellt werden. Außerdem werden für **3** im Gegensatz zu den beiden anderen Substanzen im Spektralbereich zwischen 2800 und 3000 cm<sup>-1</sup> mehrere relativ intensive Spektrallinien gefunden, die durch die Valenzschwingungen der CH<sub>2</sub>-Gruppen in der Hexylkette an der Azobenzoleinheit verursacht werden. Insgesamt kann gefolgert werden, daß die verschiedenen Substanzen hohe Reinheitsgrade aufweisen, sowie, daß die Amid- und die Azobenzolgruppe in den Molekülen in trans-Konfiguration vorliegen.

1	2	3		1	2	3	
$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$			Zuordnung	$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$			Zuordnung
	411		$\delta_{\text{oop}}(\text{CC}), 16a, 16b, 20a$	1206	1206		$\rho(\text{CH}), \text{CONH}, \text{trans}$
440	447		$\delta_{\text{oop}}(\text{CC}), 16b, 20a$	1223	1223	1223	$\rho(\text{CH}), \delta_{\text{ip}}(\text{CH}), \text{CONH}, \text{trans}$
469	474		$\delta_{\text{oop}}(\text{CC}), \delta_{\text{ip}}(\text{CC}), 16b, 20a$	1292	1298	1296	$\rho(\text{CH}), \delta(\text{CH}_2), \text{CONH}, \text{trans}, 3, 14$
505	507		$\delta_{\text{oop}}(\text{CC}), \delta_{\text{ip}}(\text{CC}), 16b, 20a$				
532	532	534	$\delta_{\text{oop}}(\text{CC}), 16b, 20a$	1308			$\omega(\text{CH}_2), \delta(\text{CH}_2), \text{CONH}, \text{trans}, \nu(\text{CN}), \text{CONH}, \text{cis}, 3, 14, ?$
554	554		$\delta_{\text{oop}}(\text{CC}), 16b, 20a$				
	569	563	6a?	1317	1317	1319	$\delta(\text{CH}_2), \nu(\text{CN}), \text{CONH}, \text{cis}, 14$
579		579		1362	1358	1360	$\beta_s(\text{CH}_2), \delta(\text{CH}_2)$
	602		$\delta_{\text{ip}}(\text{CC}), \nu(\text{CS})$			1377	$\delta_s(\text{CH}_3), \beta_s(\text{CH}_2), \delta(\text{CH}_2), \nu(\text{NN}), \text{trans}, 19b$
	623		$\delta_{\text{ip}}(\text{CC}), \delta_{\text{oop}}(\text{NH}), \text{CONH}, \text{trans}, \nu(\text{CS}), 6b$		1393		$\delta_s(\text{CH}_3), \beta_s(\text{CH}_2), \delta(\text{CH}_2), \nu(\text{NN}), \text{trans}, 19b$
629	633	627	$\delta_{\text{ip}}(\text{CC}), \delta_{\text{oop}}(\text{NH}), \text{CONH}, \text{trans}, \nu(\text{CS}), 6b$	1406	1404	1412	$\beta_s(\text{CH}_2), \delta(\text{CH}_2), \nu(\text{NN}), \text{trans}, 19b$
642	644	638	$\delta_{\text{ip}}(\text{CC}), \delta_{\text{oop}}(\text{NH}), \text{CONH}, \text{trans}, \nu(\text{CS}), 6b$	1443	1437	1437	$\nu(\text{CC}), \delta_{\text{as}}(\text{CH}_3), \sigma_s(\text{CH}_2), \delta(\text{CH}_2), \nu(\text{NN}), \text{trans}, \nu(\text{NH}), \text{CONH}, \text{cis}, \beta(\text{NH}), \text{CONH}, \text{trans}, 19b$
	675	671	$\nu(\text{CC}), \delta_{\text{oop}}(\text{CH}), \delta_{\text{oop}}(\text{NH}), \text{CONH}, \text{trans}, \nu(\text{CS})$				
687			$\nu(\text{CC}), \delta_{\text{oop}}(\text{CH}), \delta_{\text{oop}}(\text{NH}), \text{CONH}, \text{trans}, \nu(\text{CS}), 4, 6a$	1460		1460	$\nu(\text{CC}), \delta_{\text{as}}(\text{CH}_3), \sigma_s(\text{CH}_2), \delta(\text{CH}_2), \nu(\text{NN}), \text{trans}, 19a, 19b$
704	708		$\nu(\text{CC}), \delta_{\text{oop}}(\text{CH}), \delta_{\text{oop}}(\text{NH}), \text{CONH}, \text{trans}, \nu(\text{CS}), 4, 6a$	1483	1476		$\nu(\text{CC}), \sigma_s(\text{CH}_2), \delta(\text{CH}_2), \nu(\text{NN}), \text{trans}, 19a$
		723	$\rho(\text{CH}_2), \delta_{\text{oop}}(\text{CH}), \delta_{\text{oop}}(\text{NH}), \text{CONH}, \text{trans}, 4, 6a$	1493	1493	1493	$\nu(\text{CC}), \delta(\text{NH}), \nu(\text{NN}), \text{trans}, 19a$
760			$\delta_{\text{oop}}(\text{CH}), \delta_{\text{oop}}(\text{NH}), \text{CONH}, \text{trans}, 6a, 11$	1533	1541	1541	$\delta(\text{NH}), \nu(\text{NN}), \text{trans}, \nu(\text{NH}), \text{CONH}, \text{trans}, \nu(\text{CN}), \text{CONH}, \text{trans}$
775	770	772	$\delta_{\text{oop}}(\text{CH}), 6a$				
		789	$\delta_{\text{oop}}(\text{CH}), 6a, 10a, 11?, 17b$		1566		$\delta(\text{NH}), \nu(\text{NN}), \text{trans}, \nu(\text{NH}), \text{CONH}, \text{trans}, \nu(\text{CN}), \text{CONH}, \text{trans}, 8a, 8b$
	812		$\nu((\text{CH}_2)_n), \delta_{\text{oop}}(\text{CH}), 6a, 10a, 17b$	1576	1578	1576	$\delta(\text{NH}), \nu(\text{NN}), \nu(\text{CC}), 6a + 9a?, 8a, 8b$
826	831	833	$\nu((\text{CH}_2)_n), \delta_{\text{oop}}(\text{CH}), 10a, 17b$				
		847	$\nu((\text{CH}_2)_n), \delta_{\text{oop}}(\text{CH}), 10a, 17b, ?$	1585			$\nu(\text{CC}), 7a + 9a?, 8a, 8b, 9a$
862	860	862	$\nu((\text{CH}_2)_n), \delta_{\text{oop}}(\text{CH}), 17b$	1603	1603	1603	$\nu(\text{CC}), 8a, 8b, \text{h. H.}$
887			$\nu((\text{CH}_2)_n), \delta_{\text{oop}}(\text{CH}), 17b$	1630	1634	1636	$\nu(\text{CONH}), \nu(\text{CO}), \text{CONH}, \text{h. H.}$
922	920	5			2550		$\nu(\text{SH})$
959	957	955	5, 17a		2577		$\nu(\text{SH})$
988		988	$\delta_{\text{ip}}(\text{CH}), 5 + 17a, 17a$	2590			$\nu(\text{SH})$
999			$\rho(\text{CH}), \delta_{\text{ip}}(\text{CH}), 5, 12, 18a, 19a$			2849	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$
1013	1005	1013	$\rho(\text{CH}), \delta_{\text{ip}}(\text{CH}), 18a$		2864		$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
1018			$\rho(\text{CH}), \delta_{\text{ip}}(\text{CH}), 18a, 19a?$	2872		2872	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
1034		1040	$\rho(\text{CH}), \delta_{\text{ip}}(\text{CH})$	2922	2918	2922	$\nu_s(\text{CH}_2)$
	1053		$\rho(\text{CH}), \nu(\text{CCC}), \delta_{\text{ip}}(\text{CH}), 1$	2943			$\nu_s(\text{CH}_2)$
1070			$\rho(\text{CH}), \nu(\text{CCC}), \delta_{\text{ip}}(\text{CH}), 1, 12, 18b$			2957	$\nu_s(\text{CH}_2)$
		1080	$\rho(\text{CH}), \nu(\text{CCC}), \delta_{\text{ip}}(\text{CH}), 1, 12, 19b$	2978			$\nu_s(\text{CH}_3)$
	1096		$\rho(\text{CH}), \nu(\text{CCC}), 1, 12, 18b$	3009			$\nu(\text{CH}), 7b$
1103	1101	1103	$\rho(\text{CH}), \nu(\text{CCC}), 1, 12, 18b$	3022			$\nu(\text{CH}), 7b, 13, 20a?, 20b, ?$
		1111	$\rho(\text{CH}), \delta_{\text{ip}}(\text{CH}), 18b$	3046		3040	$\nu(\text{CH}), 7b, 20b$
	1153	1155	$\rho(\text{CH}), \nu((\text{CH}_2)_n), \delta_{\text{ip}}(\text{CH}), 8b + 14?, 9a$	3057		3057	$\nu(\text{CH}), 2, 13, 20b$
1152				3082	3075		$\nu(\text{CH}), 2, 13, 20b$
1190	1188	1188	$\rho(\text{CH}), \delta_{\text{ip}}(\text{CH}), 9a$	3333	3294	3318	$\nu(\text{CONH})$

Tab. 10: Zuordnung der Spektrallinien in den Infrarotspektren von **1**, **2** und **3** in KBr-Preßlingen.

### 6.3.2 Raman-Spektroskopie

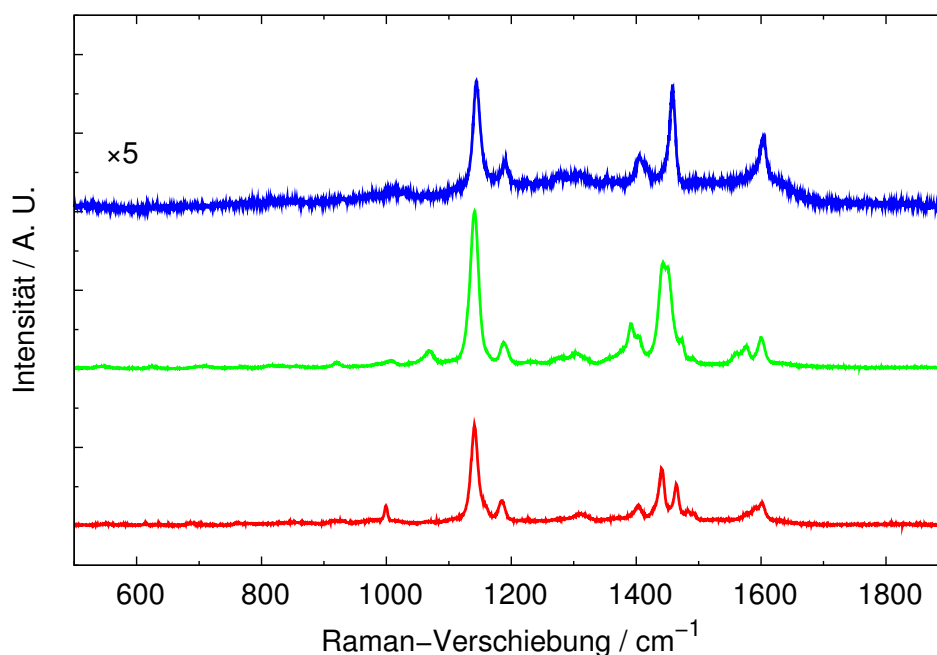


Abb. 73: Gap-Mode-SERS-Spektren von **1**- (rot), **2**- (grün) und **3**-Monoschichten (blau) auf Arrandeos ( $\lambda_{\text{ex}} = 647.1 \text{ nm}$ ,  $P_{\text{ex}} = 10 \text{ mW}$ , Meßdauer: 10 min).

Die Gap-Mode-SERS-Spektren von **1**-, **2**- und **3**-Monoschichten auf (111)-orientierten Au-Substraten (Arrandeos) sind in Abb. 73 dargestellt. Die grundlegende Struktur dieser Spektren ist sehr ähnlich, weshalb die meisten der im Abs. 5.5.2 für **1** diskutierten Resultate auch für die beiden anderen Verbindungen gelten. Eine Zuordnung der Spektrallinien bzgl. der Schwingungsarten kann Tab. 11 bzw. Tab. 48-50 im Anhang entnommen werden. Wiederum werden die Schwingungsbanden im wesentlichen durch Schwingungen der Azobenzolgruppe hervorgerufen. Auch in den **2**- und **3**-Monoschichten liegen die Azobenzolfunktionalitäten in trans-Konfiguration vor, wie der Vergleich mit den berechneten Spektren von trans- und cis-Azobenzol zeigt (s. a. Abs. 5.5.2). Die Benzolgruppen scheinen vorzugsweise senkrecht zur Substratoberfläche orientiert zu sein, allerdings werden in den Gap-Mode-SERS-Spektren von **2**- und **3**-Monoschichten im Vergleich zu denen von **1**-Monoschichten weitere Banden mit relativ geringen Intensitäten beobachtet, welche  $a_2$ -Symmetrie aufweisen. Dieses könnte damit erklärt werden, daß ein gewisser Anteil der Adsorbatmoleküle in den Monoschichten parallel zur Substratoberfläche orientiert ist, was auch konsistent mit den Ergebnissen der Röntgenreflektivitätsuntersuchungen der **2**-Monoschichten (Abs. 6.1.1) wäre.

Obwohl die Gap-Mode-SERS-Spektren der **1**-, **2**- und **3**-Monoschichten einander sehr ähnlich sind, können in ihnen mehrere charakteristische Unterschiede festgestellt werden. Für **1** wird bei  $999 \text{ cm}^{-1}$  eine scharfe Schwingungsbande mit einer mittleren Inten-

1		2		3		Zuordnung
$\tilde{\nu}$ / $\text{cm}^{-1}$	$I_{\text{rel}}$	$\tilde{\nu}$ / $\text{cm}^{-1}$	$I_{\text{rel}}$	$\tilde{\nu}$ / $\text{cm}^{-1}$	$I_{\text{rel}}$	
408	0.020	409	0.017	418	0.039	16a ( $a_2$ ), 16b ( $b_1$ ), 20a ( $a_1$ )
		443	< 0.001			16a ( $a_2$ ), 16b ( $b_1$ ), 20a ( $a_1$ )
		482	0.002			16b ( $b_1$ ), 20a ( $a_1$ )
		513	0.003			16b ( $b_1$ ), 20a ( $a_1$ )
552	0.020	548	0.015			16b ( $b_1$ ), 20a ( $a_1$ )
579	0.015					16b ( $b_1$ )
		594	0.004			
614	0.033					6b ( $b_2$ )
		624	0.015			6b ( $b_2$ )
636	0.019					3, 6b, 15 ( $b_2$ )
686	0.027					4, 11 ( $b_1$ ), 6a ( $a_1$ )
		712	0.017			4 ( $b_1$ ), 6a ( $a_1$ )
763	0.023					2, 6a ( $a_1$ )
776	0.011	774	0.009			6a ( $a_1$ )
		817	0.016			10 ( $a_2$ ), 17b ( $b_1$ )
		828	0.013			10 ( $a_2$ ), 17b ( $b_1$ )
851	0.018	853	0.009			10a ( $a_2$ )
926	0.032	921	0.028	921	0.040	5, 17b ( $b_1$ )
		985	0.014	978	0.056	17a ( $a_2$ )
999	0.153	1006	0.031	1011	0.094	12, 18a, 19a ( $a_1$ )
				1036	0.074	1 ( $a_1$ )
1064	0.011	1069	0.092			1, 12 ( $a_1$ )
1141	1.000	1141	1.000	1144	1.000	9a ( $a_1$ )
1185	0.207	1188	0.137	1191	0.231	8a, 9a ( $a_1$ )
		1284	0.039	1278	0.092	3, 14 ( $b_2$ )
1310	0.067	1302	0.066	1307	0.104	3, 14 ( $b_2$ )
				1353	0.055	
		1392	0.261			19b ( $b_2$ )
1403	0.155	1404	0.179	1405	0.278	19b ( $b_2$ )
1441	0.526	1444	0.662			15, 18b, 19b ( $b_2$ )
1464	0.374			1458	0.958	18b ( $b_2$ ), 19b ( $b_2$ )
1482	0.099	1474	0.165			19a ( $a_1$ ), 19b ( $b_2$ )
1490	0.070	1491	0.041	1498	0.066	19a ( $a_1$ )
		1561	0.071			8b ( $b_2$ )
		1577	0.118			8b, 9b ( $b_2$ )
1591	0.134					7a, 8a, 9a ( $a_1$ )
1602	0.186	1600	0.199	1604	0.428	7a, 8a, 9a ( $a_1$ )

Tab. 11: Zuordnung der Spektrallinien in den Gap-Mode-SERS-Spektren von **1**-, **2**- und **3**-Monoschichten auf Arrandeos bzgl. der Normalschwingungen der Benzolgruppen ( $\lambda_{\text{ex}} = 647.1 \text{ nm}$ ).

sität gefunden und für **2** eine Spektrallinie bei  $1069 \text{ cm}^{-1}$ . Die deutlichsten Unterschiede existieren in dem Spektralbereich zwischen  $1390$  und  $1500 \text{ cm}^{-1}$ . Dort besitzt **1** eine Bande mit einer mittleren Intensität bei  $1403 \text{ cm}^{-1}$ , zwei intensivere Spektrallinien bei  $1441$  bzw.  $1464 \text{ cm}^{-1}$  sowie zwei schwächere Banden bei  $1482$  und  $1490 \text{ cm}^{-1}$ , für **2** werden zwei mittlere Spektrallinien bei  $1392$  und  $1404 \text{ cm}^{-1}$ , zwei sich überlagernde, sehr intensive Schwingungsbanden bei  $1444 \text{ cm}^{-1}$ , eine mittlere Bande bei  $1474 \text{ cm}^{-1}$  sowie eine schwächere Spektrallinie bei  $1491 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet, und für **3** wird ein Paar von sich überlagernden Banden mit mittleren Intensitäten bei  $1405 \text{ cm}^{-1}$ , eine sehr intensive Spektrallinie bei  $1458 \text{ cm}^{-1}$  sowie eine schwächerer Bande bei  $1498 \text{ cm}^{-1}$  festgestellt. Außerdem wird für **1** ein Paar von sich überlagernden Spektrallinien bei  $1591$  und  $1602 \text{ cm}^{-1}$  gefunden. Im Gegensatz dazu wird für **2** ein Paar sich überlagernder Banden bei  $1561$  und  $1577 \text{ cm}^{-1}$  sowie eine davon deutlich getrennte Spektrallinie bei  $1600 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Für **3** kann in diesem Spektralbereich nur eine Bande bei  $1604 \text{ cm}^{-1}$  nachgewiesen werden, welche allerdings eine deutlich größere relative Intensität als die entsprechenden Schwingungsbanden der anderen Substanzen aufweist.



Die Struktur der Raman-Spektren dieser Verbindungen wird durch Variation der funktionellen Gruppen an der Azobenzolgruppe offenbar stark beeinflusst. Eine weiterführende Diskussion dieses Resultats erfolgt in den Abs. 8.2.2 und 9.4.2.

Die Intensitäten der Schwingungsbanden in den Gap-Mode-SERS-Spektren unterscheiden sich deutlich. Die intensivste Spektrallinie bei  $1142\text{ cm}^{-1}$  besitzt für **1** eine Intensität von  $28.0\text{ s}^{-1}$ , wohingegen für **2** und **3** Werte von  $44.2$  bzw.  $6.1\text{ s}^{-1}$  gefunden werden. Die Intensitäten der Spektrallinien hängen sowohl von den Oberflächenverstärkungsfaktoren der Substanzen als auch von den Bedeckungsgraden der Moleküle in den Monoschichten ab. Die Bedeckungsgrade wurden für **1** und **2** in Röntgenreflektivitätsuntersuchungen (Abs. 5.3.1 bzw. 6.1.1) bestimmt und können außerdem aus den bei den zyklovolammetrischen Experimenten (Abs. 5.4.1 bzw. 6.2.1.1) erhaltenen Ladungsdichten des anodischen Peaks abgeschätzt werden. Unter Berücksichtigung der in den Röntgenreflektivitätsuntersuchungen erhaltenen Bedeckungsgrade wird für **2** eine Verstärkung der Spektrallinie bei  $1141\text{ cm}^{-1}$  im Vergleich zu **1** von  $2.00 \pm 0.34$  festgestellt, mit den Ladungsdichten der anodischen Peaks ergibt sich eine Verstärkung von  $1.85 \pm 0.39$ .

Die Größe der elektromagnetischen Gap-Mode-SERS-Verstärkungen hängt u. a. stark von dem Abstand der metallischen Partikel (s. a. Abs. 3.5.5) ab. Eine derartige Abhängigkeit wurde z. B. auch in einer vorherigen Untersuchung von Monoschichten von anderen Verbindungen dieser Klasse auf Au-Filmen auf Glas, auf die durch Vakuumdeposition ein Ag-Film aufgebracht worden war, nachgewiesen [128]. Dabei wurde mit steigender Kettenlänge zwischen der Thiol- und der Azobenzolgruppe ein exponentieller Abfall der Intensitäten der Spektrallinien gefunden. Dieses Ergebnis ist im wesentlichen konsistent mit den hier dargestellten Beobachtungen, da entsprechend der Röntgenreflektivitätsmessungen anzunehmen ist, daß ein gewisser Anteil der **2**-Moleküle in den Adsorbatschichten flach auf der Oberfläche orientiert vorliegen und die Kettenlänge der **3**-Moleküle wesentlich größer als die der **1**-Moleküle ist.

Die Abhängigkeiten der relativen Intensitäten der Schwingungsbanden in den Spektren der KBr-Preßlinge und der Gap-Mode-SERS-Proben von der Wellenlänge der anregenden Strahlung sind für alle Substanzen vergleichbar (s. a. Abs. 5.5.2). Bei  $\lambda_{\text{ex}} = 1064.0\text{ nm}$  können für **1** und **2** SERS-Verstärkungsfaktoren für die intensivste Spektrallinie bei  $1142\text{ cm}^{-1}$  von  $0.2$  bzw.  $0.6$  abgeschätzt werden. Im Gegensatz dazu war es unter diesen experimentellen Bedingungen nicht möglich, in den Gap-Mode-SERS-Spektren der **3**-Monoschichten Schwingungsbanden nachzuweisen. Bei  $\lambda_{\text{ex}} = 647.1\text{ nm}$  werden für **1** und **2** SERS-Verstärkungsfaktoren für die intensivste Spektrallinie von  $60$  bzw.  $10$  und bei  $\lambda_{\text{ex}} = 568.2\text{ nm}$  von  $240$  bzw.  $60$  bestimmt. Die Verstärkungsfaktoren scheinen für **2** deutlich geringer zu sein als für **1**, was durch die relativ hohen Intensitäten der Spektrallinien in den KBr-Preßlingen bewirkt wird. Wiederum können im Vergleich zwischen den Gap-Mode-SERS-Spektren und den entsprechenden Spektren der KBr-Preßlinge Unterschiede festgestellt werden, die vermutlich durch die Orientierung der Moleküle in den Monoschichten bewirkt werden.

## 7 3-(4-(4-Hexylphenylazo)phenoxy)propan-1-Thiol-Monoschichten

Reine Monoschichten des azobenzolhaltigen Ethers 3-(4-(4-Hexylphenylazo)phenoxy)propan-1-Thiol (**6**, s. a. Abb. 74) sowie gemischte Monoschichten dieser Substanz mit *n*-Alkylthiolen auf Au(111)-Oberflächen wurden mittels Ellipsometrie, (photo-)elektrochemischen Experimenten, Oberflächenplasmonenresonanzmessungen und Raman-Spektroskopie untersucht. Die Monoschichten von **6** stellen neben denen von **1** (Abs. 5) die in dieser Arbeit am umfangreichsten charakterisierten azobenzolhaltigen Adsorbatschichten dar.

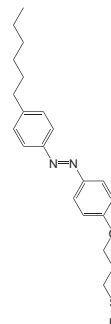


Abb. 74: trans-3-(4-(4-Hexylphenylazo)phenoxy)propan-1-Thiol (**6**).

### 7.1 Photoisomerisierbarkeit

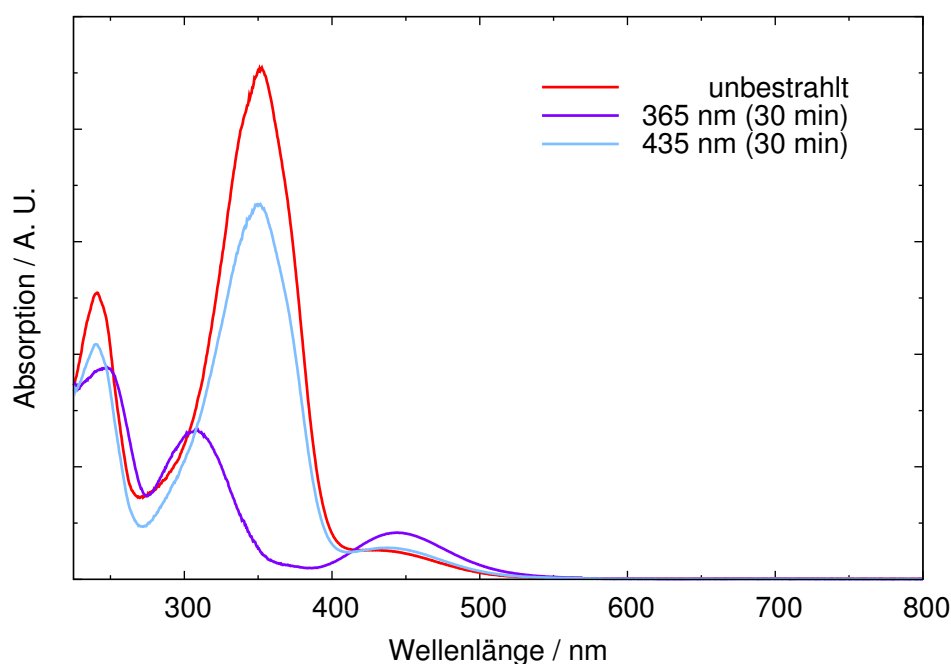


Abb. 75: UV-Vis-Absorptionsspektren von in  $\text{CCl}_2\text{H}_2$  gelöstem **6**.

Die Photoisomerisierbarkeit von in  $\text{CCl}_2\text{H}_2$  gelöstem **6** wurde mittels UV-Vis-Spektroskopie untersucht. Dazu wurde ein entsprechendes Experiment durchgeführt wie in Abs. 5.1 beschrieben. Die dabei erhaltenen Absorptionsspektren sind in Abb. 75 dargestellt. Für die unbestrahlte Probe werden Absorptionsbanden bei 241, 353 und 430 nm beobachtet. Die Absorption bei 353 nm wird durch den symmetrieerlaubten  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergang der Azobenzolgruppe und die bei 430 nm durch den entsprechenden  $n$ - $\pi^*$ -Übergang bewirkt [219]. Nach der Bestrahlung mit UV-Licht kann eine Verschiebung der Absorptionsbande von 241 zu 248 nm, eine zusätzliche Bande bei 309 nm, das Verschwinden der Absorption bei 353 nm sowie eine deutlich stärkere Absorption bei 444 nm festgestellt werden. Durch die Bestrahlung mit blauem Licht resultiert eine nahezu vollständige Regeneration des Spektrums der unbestrahlten Probe. Allerdings beträgt die Absorption bei 353 nm im Vergleich zu der im ursprünglichen Spektrum nur 0.73, wohingegen bei 430 nm eine größere Absorption gefunden wird. Diese photoinduzierten Veränderungen entsprechen denen für gelöstes **1** (s. Abs. 5.1) und können daher durch die trans-cis- bzw. cis-trans-Isomerisationsreaktionen der Azobenzolfunktionalität in den **6**-Molekülen erklärt werden. Wie auch für **1** verläuft die cis-trans-Isomerisation unter den experimentellen Bedingungen nicht vollständig.

## 7.2 Bestimmung der Schichtdicke mittels Ellipsometrie

### 7.2.1 Reine Monoschichten

Monoschichten von **6**-Molekülen auf einkristallinen Au(111)-Oberflächen weisen eine durchschnittliche ellipsometrische Schichtdicke von  $16.6 \pm 2.8 \text{ \AA}$  auf (36 Spektren, Modellparameter:  $A = 1.26 \pm 4.22$ ,  $B = 0.17 \pm 0.34 \mu\text{m}^2$ ,  $C = -0.01 \pm 0.02 \mu\text{m}^4$ ,  $D = 0.25 \pm 0.41 \mu\text{m}$ , mittlere Standardabweichung:  $0.65 \cdot 10^{-3}$ , s. a. Abs. 4.3.3). Daraus kann mit der mittels der MM2-Methode [222] erhaltenen Kettenlänge von  $23.5 \pm 2.4 \text{ \AA}$  ein Verkippungswinkel der Moleküle in der Monoschicht von  $52.2 \pm 9.7^\circ$  bezüglich der Oberflächennormalen bestimmt werden. Die vergleichsweise geringe Schichtdicke resultiert daher, daß die Hexylketten in den **6**-Molekülen relativ flexibel sind und die Adsorbatmoleküle durch van-der-Waals-Wechselwirkungen dichtgepackte Strukturen auf der Substratoberfläche ausbilden. Weiterhin kann gefolgert werden, daß der Bedeckungsgrad in den **6**-Monoschichten geringer sein sollte als in den Monoschichten der azobenzolhaltigen Amide (s. Abs. 5.2, 5.3.1, 5.3.2, 6.1.1 sowie 6.1.2).

### 7.2.2 Gemischte Monoschichten

Für gemischte Monoschichten von **6**- und *n*-Butanthiolmolekülen (im Verhältnis von 0.8 zu 0.2 mM) auf einkristallinen Au(111)-Oberflächen wurde eine ellipsometrische Schichtdicke von  $8.8 \pm 5.6 \text{ \AA}$  bestimmt (129 Spektren, Modellparameter:  $A = 1.93 \pm 10.07$ ,  $B = 0.02 \pm 0.51 \mu\text{m}^2$ ,  $C = 0.00 \pm 0.04 \mu\text{m}^4$ ,  $D = 0.06 \pm 0.77 \mu\text{m}$ , mittlere Standardabweichung:  $0.80 \cdot 10^{-3}$ , s. a. Abs. 4.3.3). Sie ist deutlich geringer als die von reinen **6**-Monoschichten (Abs. 7.2.1). Die relativ große Streuung der Meßwerte deutet dar-

auf hin, daß die Struktur der gemischten Monoschichten vergleichsweise inhomogen ist, was durch eine Separation der **6**- und der *n*-Butanthiolmoleküle in Domänen bewirkt werden könnte. Außerdem wurden Experimente durchgeführt, bei denen die SAMs durch Einlegen der Substrate in mit UV-Licht oder blauem Licht bestrahlten gemischten Lösungen präpariert wurden. Allerdings konnten wegen der großen Inhomogenitäten dieser Monoschichten keine eindeutigen photoinduzierten Veränderungen der Schichtdicke nachgewiesen werden.

## 7.3 (Photo)elektrochemische Untersuchungen

### 7.3.1 Reine Monoschichten

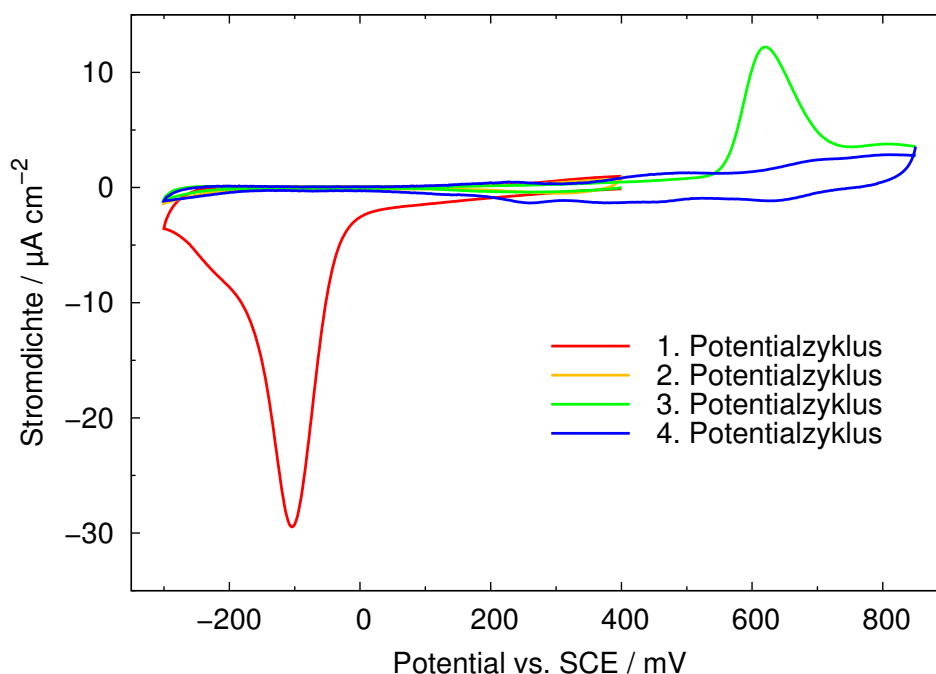


Abb. 76: Zyklovoltammogramme einer **6**-Monoschicht auf einer Au(111)-Oberfläche in 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei einer Meßgeschwindigkeit von 20 mV/s. Die beiden ersten Meßzyklen erfolgten in einem Potentialbereich zwischen -300 und 400 mV, anschließend wurde der Potentialbereich auf -300 bis 850 mV erweitert.

Monoschichten von **6**-Molekülen auf einkristallinen Au(111)-Oberflächen wurden in 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Abb. 76) sowie in 0.1 M NaClO<sub>4</sub> und Britton-Robinson-Puffer bei einem pH-Wert von 5.05 untersucht. In beiden Elektrolyten wurden in dem ersten Potentialzyklus ein Paar von Redoxpeaks beobachtet, die in den folgenden Zyklen nicht mehr auftraten. Die Potentiale, Ladungsdichten und Halbwertsbreiten dieser Redoxpeaks sowie die Doppelschichtkapazität der Monoschichten sind in Tab. 12 dargestellt. Die Redoxpeaks können nicht durch die Desorption der **6**-Moleküle von der Substrat-

	0.1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.1 M NaClO <sub>4</sub> + B.-R.-Buffer (pH = 5.05)
$E_{pc}$ / mV	$-127 \pm 28$	-444
$E_{pa}$ / mV	$619 \pm 1$	361
$\sigma_{pc}$ / $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	$138.6 \pm 8.0$	35.2
$\sigma_{pa}$ / $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	$44.7 \pm 1.6$	34.6
$\Delta E_{pc, 1/2}$ / mV	$102 \pm 19$	219
$\Delta E_{pa, 1/2}$ / mV	$83 \pm 2$	73
$C_d$ / $\mu\text{F}/\text{cm}^2$	$11.7 \pm 3.4$ (zw. 325 und 375 mV)	

Tab. 12: Ergebnisse der zykovoltammetrischen Untersuchungen von **6**-Monoschichten auf Au(111)-Oberflächen in 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sowie in 0.1 M NaClO<sub>4</sub> und Britton-Robinson-Puffer bei einem pH-Wert von 5.05. Die Meßgeschwindigkeit betrug 20 mV/s.

oberfläche erklärt werden, da sich die elektrochemische Reaktivität in den folgenden Potentialzyklen deutlich von der reinen Au(111)-Oberflächen unterscheidet. Desweiteren sollte die Etherbindung elektrochemisch inert sein. Daher scheint es sich bei diesen Prozessen um Reaktionen der Azobenzolgruppen wie z. B. die Zersetzung der NN-Gruppen, bei der Anilinderivate gebildet werden [115,117], zu handeln. Es ist zu erwarten, daß die Monoschichten der azobenzolhaltigen Ether im Vergleich zu denen der in den vorherigen Abschnitten diskutierten azobenzolhaltigen Amide (Abs. 5.4.1, 6.2.1.1 bzw. 6.2.2.1) geringere Stabilitäten aufweisen, da sie nicht durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Amidgruppen stabilisiert werden. Aus der bei den Untersuchungen in 0.1 M NaClO<sub>4</sub> erhaltenen Ladungsdichte des anodischen Peaks kann ein Bedeckungsgrad von  $0.90 \cdot 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup> bestimmt werden (unter der Annahme eines Zwei-Elektronen-Transfers, s. a. Abs. 7.3.2). Dieser relativ geringe Wert kann damit erklärt werden, daß die **6**-Moleküle in den Monoschichten durch van-der-Waals-Wechselwirkungen dichtgepackte Strukturen ausbilden und die Azobenzolgruppen daher wegen sterischer Behinderungen durch die Hexylketten nur zum Teil elektrochemisch zugänglich sind. Die Halbwertsbreiten der Redoxpeaks sind deutlich größer als für irreversible Reaktionen unter idealen Bedingungen zu erwarten ist (s. a. Abs. 2.4.3). In [122] wurden u. a. **6**-Monoschichten auf Goldfilmen auf Glas in Phosphatpuffer bei einem pH-Wert von 5.2 im Potentialbereich zwischen -400 und 400 mV gegen die Ag/AgCl-Elektrode bei einer Meßgeschwindigkeit von 50 mV/s untersucht. Dabei wurden nur Ströme beobachtet, die durch die Umladung der elektrochemischen Doppelschicht hervorgerufen werden.

Für Proben, die in mit UV-Licht (365 nm) oder blauem Licht (435 nm) bestrahlten **6**-Lösungen präpariert wurden, konnten keine Veränderungen der elektrochemischen Reaktivität im Vergleich zu in unbestrahlten Lösungen hergestellten Proben nachgewiesen werden.

### 7.3.2 Gemischte Monoschichten

Die Untersuchungen von gemischten Monoschichten von **6** und verschiedenen *n*-Alkylthiolen (*n*-Propan-, *n*-Butan-, *n*-Hexanthiol, *n*-Octan- bzw. *n*-Dodecanthiol) auf einkristallinen Au(111)-Oberflächen wurden in 0.1 M NaClO<sub>4</sub> und Britton-Robinson-Puffer in einem pH-Bereich zwischen 3 und 10 durchgeführt. Die Präparation der Monoschichten erfolgte durch Koadsorption in Lösungen mit relativen Konzentrationen von **6** und den *n*-Alkylthiolen von 0.2 : 0.8, 0.5 : 0.5, 0.8 : 0.2, 0.9 : 0.1 oder 0.96 : 0.04 mM. In den meisten Experimenten wurden Monoschichten, die in Lösungen mit relativen Konzentrationen von 0.8 und 0.2 mM hergestellt worden waren, verwendet.

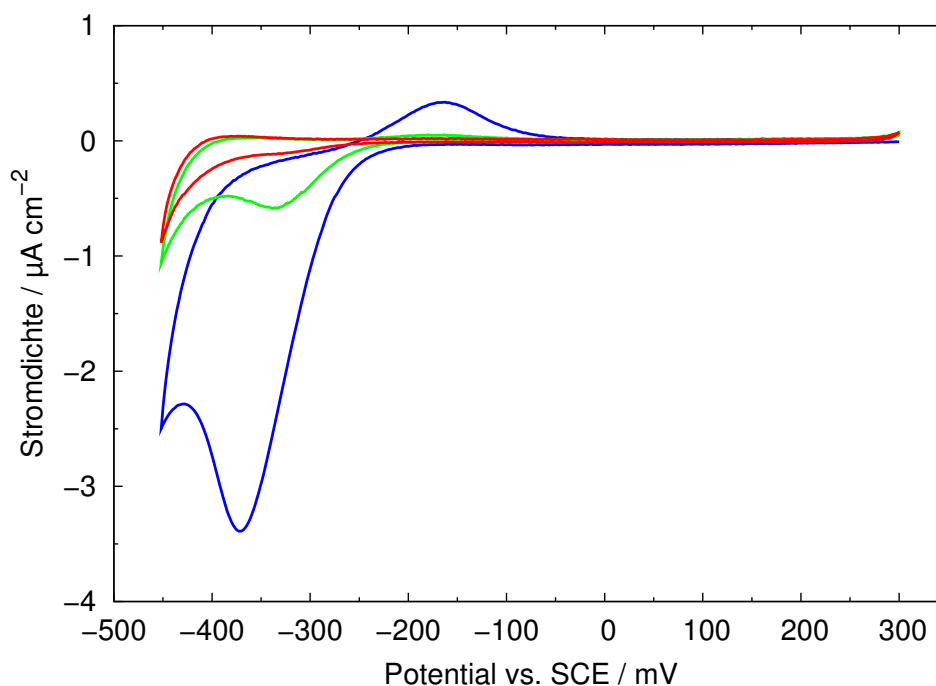


Abb. 77: Zyklovoltammogramm einer gemischten Monoschicht von **6** und *n*-Butanthiol (0.8 : 0.2 mM) auf einer einkristallinen Au(111)-Oberfläche in 0.1 M NaClO<sub>4</sub> und Britton-Robinson-Puffer (pH = 5.03) bei einer Meßgeschwindigkeit von 20 mV/s (blau: erster, grün: zweiter, rot: dritter Potentialzyklus).

Für die gemischten Monoschichten von **6** und den *n*-Alkylthiolen wurde wie für reine **6**-Monoschichten ein Paar von Redoxpeaks im Bereich der elektrochemischen Doppelschicht gefunden. Bei Messungen, die in einem Potentialbereich durchgeführt wurden, der sich teilweise in den kathodischen Peak, aber nicht in den anodischen Peak erstreckte, wurde für die gemischten Monoschichten mit kurzkettigen *n*-Alkylthiolen (d. h.

*n*-Propan-, *n*-Butan- sowie *n*-Hexanthiol) ein anodischer Peak beobachtet. Im Gegensatz dazu konnten für die gemischten Monoschichten mit längerkettigen *n*-Alkylthiolen (*n*-Octanthiol bzw. *n*-Dodecanthiol) in diesem Potentialbereich nur Ströme, die durch die Umladung der elektrochemischen Doppelschicht verursacht werden, festgestellt werden. Die Redoxpeaks werden durch die reduktive Protonierung bzw. oxidative Deprotonierung der Azobenzolgruppen in den **6**-Molekülen in der Monoschicht hervorgerufen. Die Beobachtung, daß bei den gemischten Monoschichten mit längerkettigen *n*-Alkylthiolen keine Peaks auftreten, kann damit erklärt werden, daß die Azobenzolgruppen durch die Alkylketten sterisch blockiert werden (vgl. Abs. 5.4.2).

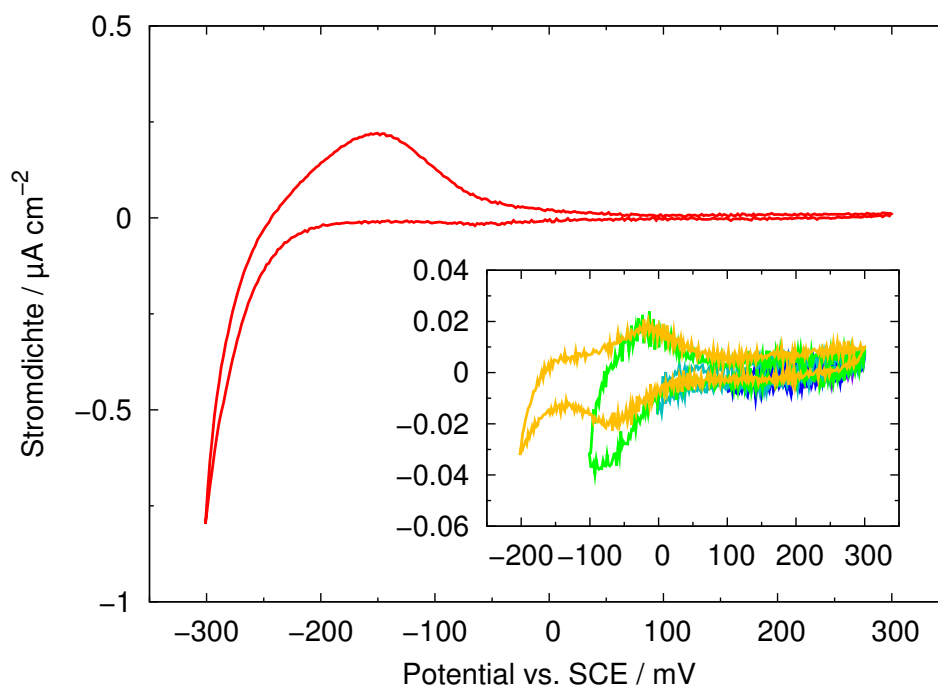


Abb. 78: Zyklovoltammogramme einer gemischten Monoschicht von **6** und *n*-Butanthiol (0.8 : 0.2 mM) auf einer Au(111)-Oberfläche in 0.1 M NaClO<sub>4</sub> und Britton-Robinson-Puffer (pH = 5.03) bei einer Meßgeschwindigkeit von 20 mV/s.

Bei Messungen, die in einem Potentialbereich erfolgten, der sich über den gesamten kathodischen Peak erstreckte, wurden irreversible Veränderungen der elektrochemischen Reaktivität beobachtet, in deren Verlauf die Redoxpeaks vollständig verschwanden (Abb. 77). Dieses Verhalten ist vergleichbar mit dem, welches für reine **6**-Monoschichten (Abs. 7.3.1) festgestellt wurde, und kann daher vermutlich auf ähnliche Weise erklärt werden. Wegen dieser Instabilität der gemischten Monoschichten erfolgten die meisten Experimente in Potentialbereichen, die nur teilweise in den kathodischen Peak hineinreichten (Abb. 78). Allerdings wurde auch bei diesen Untersuchungen eine geringe Abnahme der Ladungsdichte des anodischen Peaks im Verlauf von mehreren Potentialzyklen gefunden. Die Stabilität der gemischten Monoschichten hing stark von dem pH-Wert ab, wobei bei niedrigeren und höheren Werten (pH = 3.06, 4.01 bzw. 10.05) besonders starke

irreversible Veränderungen der elektrochemischen Reaktivität beobachtet wurden. Aus diesem Grund konnten die gemischten Monoschichten nur in dem pH-Bereich zwischen 5 und 9 systematisch untersucht werden.

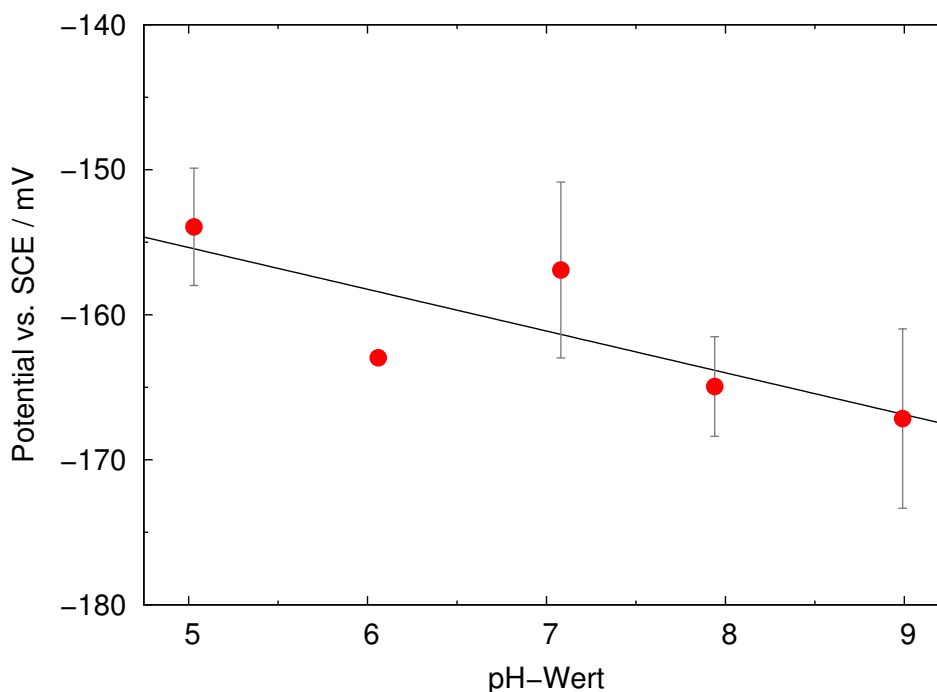


Abb. 79: Abhängigkeit des anodischen Peakpotentials von dem pH-Wert für gemischte Monoschichten von **6** und *n*-Butanthiol (0.8 mM : 0.2 mM) auf Au(111)-Oberflächen in 0.1 M NaClO<sub>4</sub> und Britton-Robinson-Puffer bei einer Meßgeschwindigkeit von 20 mV/s.

Das Potential des anodischen Peaks hängt in diesem Bereich nur in einem relativ geringen Maße von dem pH-Wert ab (Abb. 79). Für gemischte Monoschichten von **6** und *n*-Butanthiol im Verhältnis von 0.8 zu 0.2 mM wird eine vernachlässigbare Abnahme von  $-2.9$  mV/pH festgestellt. Im Gegensatz dazu scheint das kathodische Peakpotential deutlich von dem pH-Wert beeinflusst zu werden. Dieses Verhalten ist vergleichbar mit dem von **1**- und **2**-Monoschichten (Abs. 5.4.1 und 6.2.1.1). Die Abhängigkeit der Ladungsdichte des anodischen Peaks für gemischte Monoschichten von **6** und *n*-Butanthiol in einem Verhältnis von 0.8 zu 0.2 mM von dem pH-Wert ist in Abb. 80 dargestellt. Bei niedrigeren pH-Werten werden relativ geringe, nahezu konstante Ladungsdichten, bei mittleren pH-Werten deutlich größere und bei höheren pH-Werten wiederum niedrigere Ladungsdichten gefunden. Dieses Verhalten wird durch die höhere elektrochemische Stabilität der Monoschichten bei mittleren pH-Werten bewirkt. Dadurch ist es möglich, die Messungen bis weiter in den kathodischen Peak hinein durchzuführen, so daß ein größerer Anteil der Azobenzolgruppen in den Monoschichten Redoxreaktionen eingehen kann. Aus diesem Grund sind die bei unterschiedlichen pH-Werten bestimmten Ladungsdichten des anodischen Peaks nicht direkt vergleichbar und können insbesondere nicht für eine genaue Bestimmung des Bedeckungsgrads der **6**-Moleküle verwendet werden.



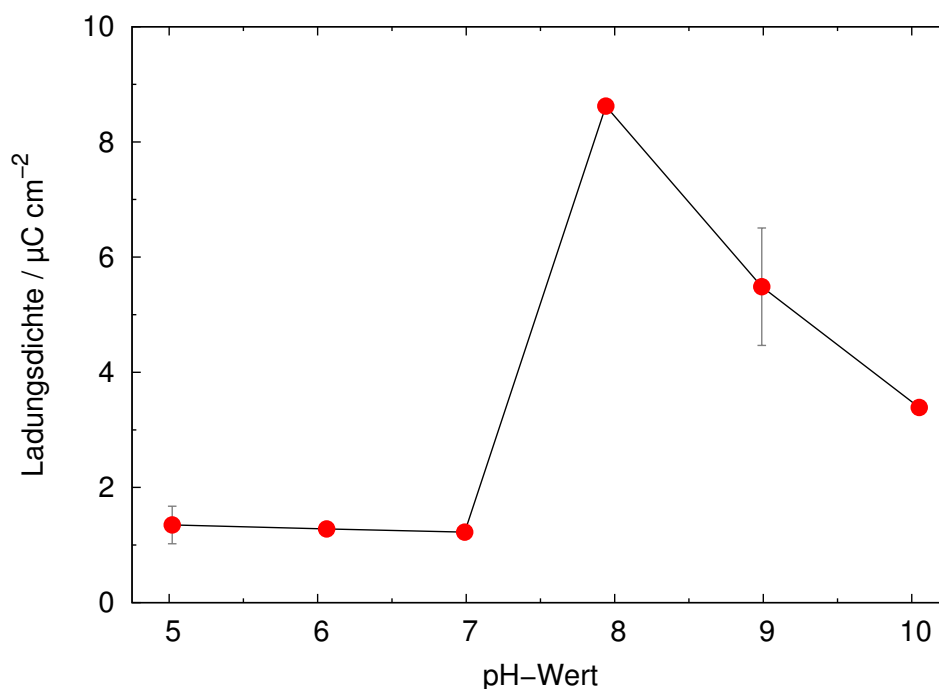


Abb. 80: Abhängigkeit der Ladungsdichte des anodischen Peaks von dem pH-Wert für gemischte Monoschichten von **6** und *n*-Butanthiol (0.8 : 0.2 mM) auf Au(111)-Oberflächen in 0.1 M NaClO<sub>4</sub> und Britton-Robinson-Puffer bei einer Meßgeschwindigkeit von 20 mV/s.

Außerdem kann eine Abhängigkeit des anodischen Peakpotentials von den relativen Konzentrationen von **6** und dem jeweiligen *n*-Alkylthiol in den Lösungen, in denen die Monoschichten präpariert wurden, festgestellt werden. Für gemischte Monoschichten mit *n*-Butanthiol wurde mit zunehmender Konzentration von **6** in den Lösungen eine scheinbar exponentielle Verschiebung des anodischen Peaks zu positiven Potentialen beobachtet (Abb. 81). Dieses kann dadurch erklärt werden, daß bei einer größeren Konzentration von **6** in den Lösungen auch eine größere Konzentration dieser Substanz in den Monoschichten resultiert, wodurch stärkere Wechselwirkungen zwischen den **6**-Molekülen und somit größere sterische Beeinträchtigungen der Redoxreaktionen bewirkt werden. Die relativen Konzentrationen der beiden Substanzen in den Monoschichten müssen nicht mit denen in den Präparationslösungen übereinstimmen. Da auch für gemischte Monoschichten, die in Lösungen mit vergleichsweise hohen Konzentrationen von **6**-Molekülen hergestellt wurden, im Gegensatz zu reinen **6**-Monoschichten Redoxpeaks nachgewiesen werden konnten, scheinen die *n*-Alkylthiolmoleküle wesentlich leichter auf das Substrat zu adsorbieren als **6**-Moleküle, was in Bezug auf ihre höhere Mobilität auch zu erwarten ist. Für die gemischten Monoschichten der azobenzolhaltigen Amide (Abs. 5.4.2, 6.2.1.2 und 6.2.2.2) konnten keine derartigen Konzentrationsabhängigkeiten der Peakpotentiale beobachtet werden, was damit übereinstimmt, daß das Potential des anodischen Peaks in einem weiten Konzentrationsbereich nahezu konstant ist und erst bei vergleichsweise

hohen Azobenzolkonzentrationen deutliche Verschiebungen auftreten. Wegen der relativ großen Streuung der Meßwerte konnte keine systematische Abhängigkeit der Ladungsdichte des anodischen Peaks von den Konzentrationen der beiden Substanzen in den Lösungen festgestellt werden.

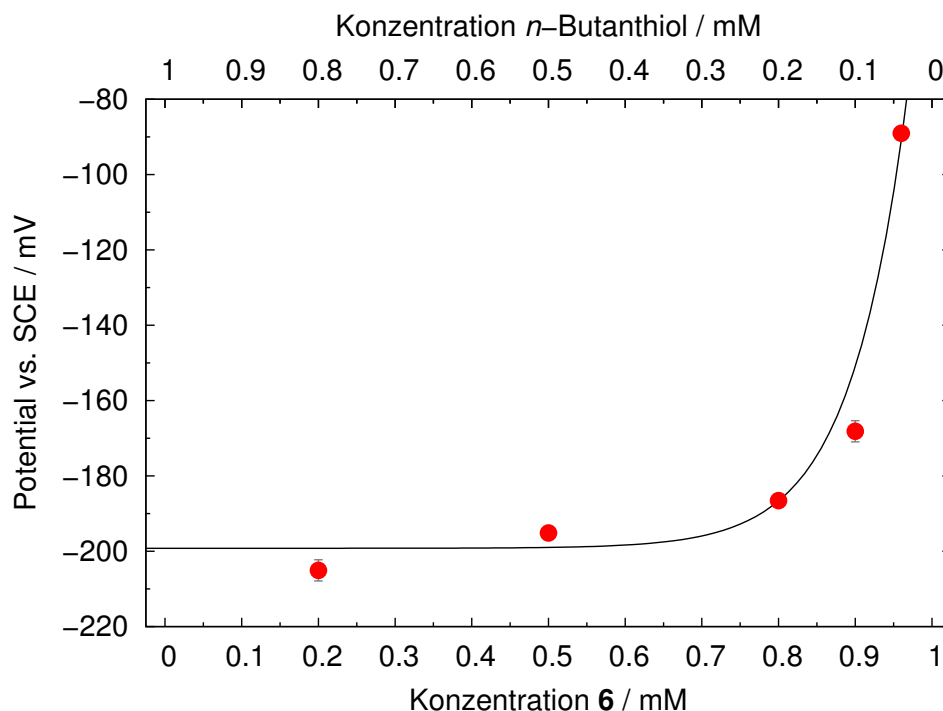


Abb. 81: Potential des anodischen Peaks für gemischte Monoschichten von **6** und *n*-Butanthiol auf Au(111)-Oberflächen in 0.1 M NaClO<sub>4</sub> und Britton-Robinson-Puffer (pH = 7.0) bei einer Meßgeschwindigkeit von 20 mV/s in Abhängigkeit von den relativen Konzentrationen der beiden Substanzen in den Lösungen, in denen die Monoschichten präpariert wurden.

Für gemischte Monoschichten von **6** und unterschiedlichen *n*-Alkylthiolen, die unter ansonsten identischen Bedingungen präpariert wurden, wurde eine Abhängigkeit des anodischen Peakpotentials von der Kettenlänge des Spacers festgestellt. Dabei wurde für gemischte Monoschichten von **6** und *n*-Propan-, *n*-Butan- bzw. *n*-Hexanthiol in einem Verhältnis von 0.8 zu 0.2 mM bei einem pH-Wert von 5.03 eine Verschiebung des anodischen Peaks um 10.1 mV pro CH<sub>2</sub>-Einheit beobachtet (Abb. 82). Die geringere Reversibilität der Redoxreaktionen der Azobenzolgruppen in den gemischten Monoschichten mit längererkettigen *n*-Alkylthiolmolekülen kann durch größere sterische Beeinträchtigungen erklärt werden. Die Ladungsdichte des anodischen Peaks ist im Rahmen der Meßgenauigkeit für gemischte Monoschichten mit unterschiedlichen *n*-Alkylthiolen konstant.

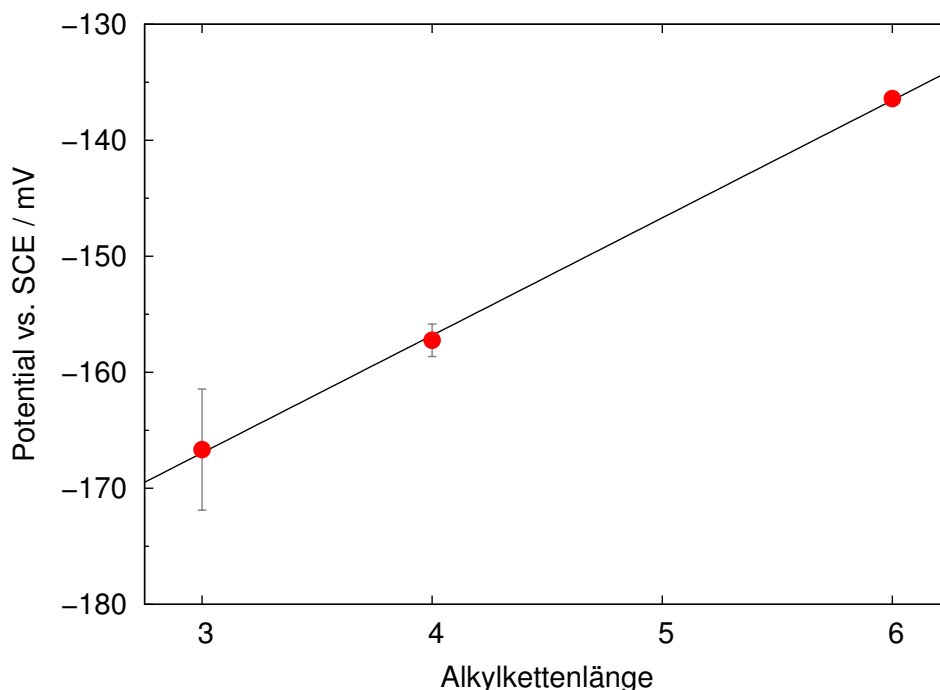


Abb. 82: Potentiale des anodischen Peaks für gemischte Monoschichten von **6** und verschiedenen *n*-Alkylthiolen auf Au(111)-Oberflächen in 0.1 M NaClO<sub>4</sub> und Britton-Robinson-Puffer (pH = 5.03) bei einer Meßgeschwindigkeit von 20 mV/s.

Unter Verwendung der Laviron-Theorie (s. a. Abs. 5.4.1) wird bei einem pH-Wert von 5.03 ein Wert von  $(1 - \alpha)z = 1.16$  bestimmt. Dementsprechend scheint die Oxidation der Azobenzolgruppen in den Monoschichten bei diesem pH-Wert in einem Zwei-Elektronen-Transferprozeß zu erfolgen. Unter dieser Voraussetzung kann aus der für gemischte Monoschichten von **6** und *n*-Butanthiol (in einem Verhältnis von 0.8 zu 0.2 mM) bei einem pH-Wert von 7.94 bestimmten Ladungsdichte des anodischen Peaks ein minimaler Bedeckungsgrad der **6**-Moleküle von  $(0.45 \pm 0.00) \cdot 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup> bzw. eine Fläche pro **6**-Molekül von  $185.8 \pm 0.7 \text{ \AA}^2$  abgeschätzt werden.

Die Doppelschichtkapazität der gemischten Monoschichten wurde bei Potentialen oberhalb des anodischen Peaks bestimmt (typischerweise im Bereich von 150 bis 200 mV) und beträgt  $1.1 \pm 0.5 \text{ \mu F/cm}^2$ . Sie ist im Rahmen der Meßgenauigkeit unabhängig von den Konzentrationen der beiden Substanzen in den Monoschichten, den verwendeten *n*-Alkylthiolen sowie dem pH-Wert des Elektrolyten.

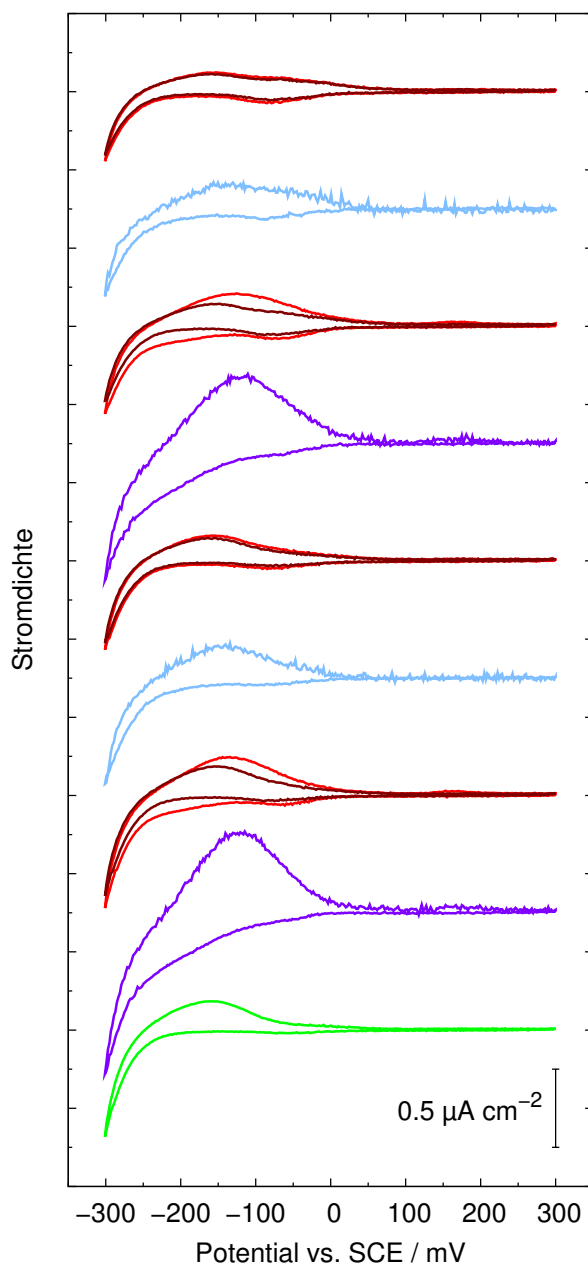


Abb. 83: Photoinduzierte Veränderungen in den zyklischen Voltammogrammen einer gemischten Monoschicht von **6** und *n*-Butanthiol (0.8 : 0.2 mM) auf einer Au(111)-Oberfläche in 0.1 M NaClO<sub>4</sub> und Britton-Robinson-Puffer (pH = 5.03) bei einer Meßgeschwindigkeit von 20 mV/s. Dem zeitlichen Verlauf der Messungen folgend sind die zyklischen Voltammogramme von unten nach oben dargestellt. Vor jeder zyklometrischen Messung wurde die Probe für 5 min entweder mit UV-Licht (365 nm) bzw. blauem Licht (435 nm) bestrahlt oder nicht bestrahlt. Die Bestrahlung der Probe erfolgte gegebenenfalls auch während der Messungen (grün: anfänglicher Zustand, unbestrahlte Probe, violett: mit UV-Licht bestrahlte Probe, rot: unbestrahlte Probe, blau: mit blauem Licht bestrahlte Probe). Für die nach der Bestrahlung durchgeführten Messungen ist jeweils der erste (hellrot) und der zweite Potentialzyklus (dunkelrot) dargestellt.

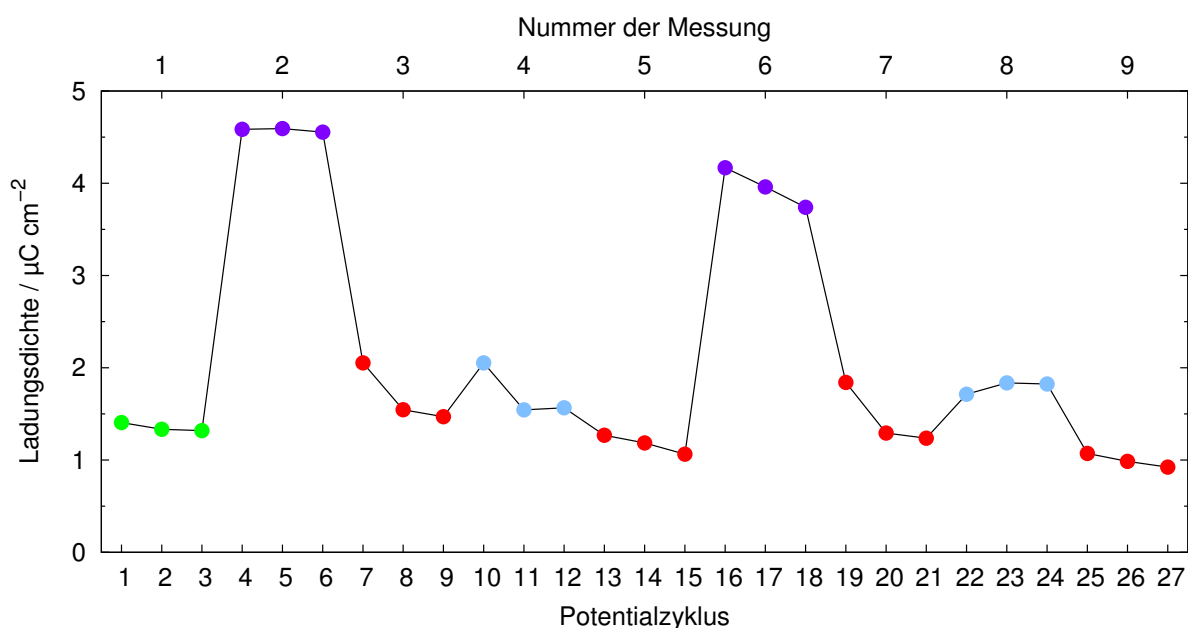


Abb. 84: Veränderungen der Ladungsdichte des anodischen Peaks in den Zyklovoltammogrammen im Verlauf des in Abb. 83 dargestellten Experiments (grün: anfänglicher Zustand, unbestrahlte Probe, violett: mit UV-Licht bestrahlte Probe, rot: unbestrahlte Probe, blau: mit blauem Licht bestrahlte Probe).

Für gemischte Monoschichten von **6** und den kurzkettigen *n*-Alkylthiolen konnten photoinduzierte Veränderungen der elektrochemischen Reaktivität nachgewiesen werden. Ein derartiges Experiment, in dem eine gemischte Monoschicht von **6** und *n*-Butanthiol in einem Verhältnis von 0.8 zu 0.2 mM bei einem pH-Wert von 5.03 untersucht wurde, ist in Abb. 83 dargestellt. In dessen Verlauf wurde zunächst ein zyklisches Voltammogramm mit drei Potentialzyklen gemessen. Anschließend wurde die Probenoberfläche für 5 min mit UV-Licht (365 nm) bestrahlt und während der Bestrahlung ein weiteres Zyklovoltammogramm aufgezeichnet. Danach wurde die Probe für 5 min nicht bestrahlt und wiederum eine zykl voltammometrische Messung durchgeführt. Dieser Meßablauf wurde mehrmals wiederholt, wobei jeweils zwischen der Bestrahlung mit UV-Licht und blauem Licht (435 nm) abgewechselt wurde. Die Lichtquellen befanden sich dabei in einem Abstand von der Probenoberfläche von  $8.0 \pm 0.5$  cm, was einer Beleuchtungsstärke für UV-Licht von  $5.7 \pm 1.7$  mW/cm<sup>2</sup> und für blaues Licht von  $5.4 \pm 1.4$  mW/cm<sup>2</sup> entspricht. Das Potential des anodischen Peaks wurde in der ersten Messung als  $159 \pm 3$  mV bestimmt und die Ladungsdichte im ersten Potentialzyklus der ersten Messung als  $1.41 \mu\text{C/cm}^2$ . Bei der Bestrahlung mit UV-Licht ergaben sich eine Verschiebung der Redoxpeaks zu positiveren Potentialen sowie eine Vergrößerung der Ladungsdichte des anodischen Peaks (Abb. 84). Die Verschiebung betrug für den anodischen Peak  $24.8 \pm 12.2$  mV und kann außerdem in einer deutlichen Veränderung der Schulter des kathodischen Peaks ausgemacht werden. Die Ladungsdichte des anodischen Peaks wurde um  $3.19 \pm 0.11 \mu\text{C/cm}^2$  vergrößert, was einem Faktor von  $3.70 \pm 0.31$  entspricht. In den Messungen, die nach

UV-Bestrahlung und einer Wartezeit von 5 min durchgeführt wurden, konnte in den ersten Potentialzyklen eine deutliche Hysterese der Ladungsdichte beobachtet werden. Für die beiden anschließend gemessenen Potentialzyklen wurde im wesentlichen eine Regeneration der elektrochemischen Reaktivität der ursprünglichen, unbestrahlten Probe festgestellt. Das Potential des anodischen Peaks verschob sich dabei um  $-17.9 \pm 10.6$  mV<sup>13</sup>. In den jeweils ersten Messungen nach UV-Bestrahlung nahm die Ladungsdichte um  $2.20 \pm 0.43$   $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  (bzw. um einen Faktor von  $2.12 \pm 0.13$ ) ab, wohingegen sich in den jeweils zweiten Messungen eine Verringerung um  $2.73 \pm 0.40$   $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  (bzw. um einen Faktor von  $2.92 \pm 0.04$ ) ergab. Bei der Bestrahlung mit blauem Licht veränderte sich die elektrochemische Reaktivität nur geringfügig. Die scheinbar größeren Ladungsdichten können vermutlich durch das stärkere Rauschen in diesen Messungen erklärt werden.

Die photoinduzierten Veränderungen des anodischen Peaks können unter der Voraussetzung, daß die Redoxreaktionen der trans-konfigurierten Azobenzolgruppen bei negativeren Potentialen als die der cis-konfigurierten stattfinden, durch die trans-cis- bzw. cis-trans-Isomerisationsreaktionen der Azobenzolgruppen in den Monoschichten interpretiert werden. Auch für reines Azobenzol in nichtwässrigen Elektrolyten wurden unter bestimmten Bedingungen ähnliche Verschiebungen des anodischen Peaks beobachtet [74] (s. a. Abs. 2.4.4). Allerdings sind die Verschiebungen des anodischen Peaks nicht leicht zu erklären, da bei der reduktiven Protonierung von physisorbiertem Azobenzol in wässrigen Lösungen unabhängig davon, ob das Molekül ursprünglich in trans- oder cis-Konfiguration vorlag, ausschließlich trans-konfiguriertes Hydrazobenzol gebildet wird [6] (s. a. Abs. 2.2), weshalb die oxidative Deprotonierung an einem bestimmten Potential erfolgen sollte. Die Abweichungen von dem idealen Verhalten könnten durch sterische Behinderungen durch intermolekulare Wechselwirkungen, durch welche die unterschiedlichen Strukturen der protonierten Adsorbatspezies stabilisiert werden, oder durch die Existenz von partiell protonierten Adsorbatspezies mit intakten NN-Doppelbindungen erklärt werden. Anzeichen für eine nur teilweise erfolgende Protonierung der Azobenzolgruppen in derartigen Monoschichten wurden in verschiedenen Untersuchungen gefunden [115, 117, 119, 145, 147]. Die Unterschiede bzgl. der Photoisomerisierbarkeit im Vergleich zu den gemischten Monoschichten der azobenzolhaltigen Amide können vermutlich durch die elektronischen Strukturen der Adsorbatmoleküle begründet werden. Die Amidgruppe stellt im Gegensatz zu der Ethergruppe eine elektronenanziehende Funktionalität dar. Daher sollten die Amide im Bereich der Azobenzolgruppe deutlich geringere Elektronendichten aufweisen als die Ether, wodurch sich wiederum Einflüsse auf die Isomerisationsreaktionen ergeben sollten.

---

<sup>13</sup>Eine Hysterese des Potentials des anodischen Peaks konnte nicht direkt nachgewiesen werden, da dieser in sämtlichen Zyklovoltammogrammen im ersten Zyklus im Vergleich zu den folgenden Zyklen durch Aufladungseffekte verschoben war. Allerdings weisen die in den ersten Potentialzyklen nach UV-Bestrahlung bestimmten Zyklovoltammogramme eine ähnliche Form wie die unter UV-Bestrahlung gemessenen auf.

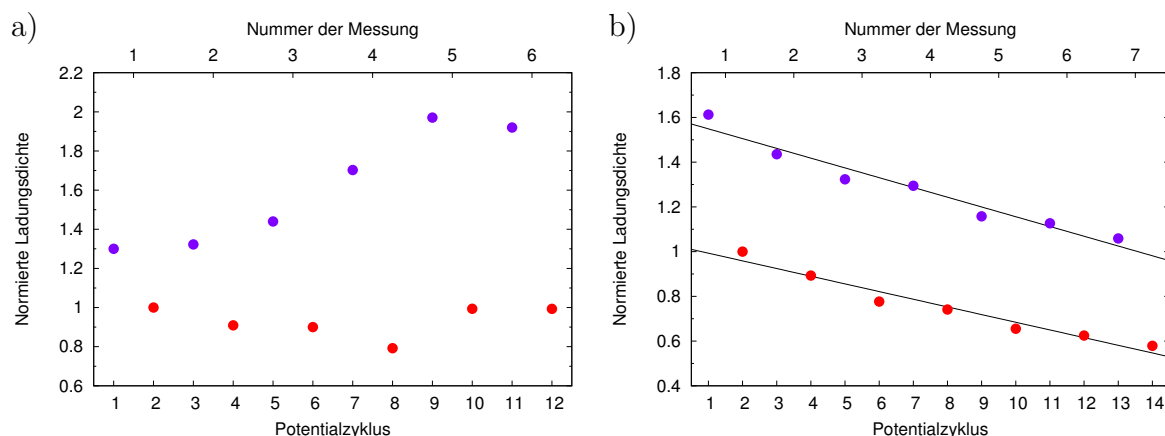


Abb. 85: Untersuchungen der Kinetik a) der trans-cis- und b) der cis-trans-Isomerisationsreaktion der Azobenzolgruppen in gemischten Monoschichten von **6** und *n*-Butanthiol (0.8 : 0.2 mM) auf einer Au(111)-Oberfläche in 0.1 M NaClO<sub>4</sub> und Britton-Robinson-Puffer (pH = 5.04) bei einer Meßgeschwindigkeit von 20 mV/s. Beide Experimente werden im Text beschrieben. Die im Verlauf der Messungen in den ersten Potentialzyklen bestimmten normierten Ladungsdichten sind violett und die in den zweiten Potentialzyklen sind rot gekennzeichnet. Bei der trans-cis-Isomerisation betrug die Bestrahlungsdauer mit UV-Licht (365 nm) von der 1. bis zur 6. Messung 1, 3, 10, 30, 300 bzw. 600 s und bei der cis-trans-Isomerisation betrug die Wartedauer nach fünfminütiger UV-Bestrahlung von der 1. bis zur 7. Messung 1, 3, 10, 30, 60, 300 bzw. 600 s.

Zur Untersuchung der Kinetik der trans-cis-Photoisomerisation von gemischten Monoschichten von **6** und *n*-Butanthiol wurden Experimente durchgeführt, in deren Verlauf zunächst die Probenoberfläche für eine bestimmte Zeit (1, 3, 10, 30, 300 oder 600 s) mit UV-Licht (365 nm) bestrahlt, danach die Bestrahlung beendet und direkt anschließend ein Zyklovoltammogramm mit zwei Potentialzyklen aufgezeichnet wurde (Abb. 85a). Die Differenz der im ersten und zweiten Potentialzyklus erhaltenen Ladungsdichten des anodischen Peaks nimmt mit der Bestrahlungsdauer exponentiell zu (Abb. 86). Die trans-cis-Photoisomerisation erfolgt dementsprechend in einer Reaktion 1. Ordnung mit einer Relaxationszeit von  $7.1 \pm 5.6$  s. Mit dem aus der Ladungsdichte des anodischen Peaks bestimmten Bedeckungsgrad, der Relaxationszeit sowie der vorher angegebenen Beleuchtungsstärke kann unter der Annahme, daß sämtliche Azobenzolfunktionalitäten in den Monoschichten die trans-cis-Isomerisation eingehen, und unter Vernachlässigung der Rückisomerisation eine Quanteneffizienz für diesen Prozeß von  $(0.11 \pm 0.12) \cdot 10^{-3}$  abgeschätzt werden. Diese Quanteneffizienz ist vergleichbar mit den in einer Untersuchung der trans-cis-Photoisomerisation von Monoschichten von azobenzolhaltigen Ethern mit unterschiedlichen Kettenlängen (CH<sub>3</sub>-Azo-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>*n*</sub>-SH, *n* = 4, 6, 9, 12) auf Au-Kolloidpartikeln mittels Absorptionsspektroskopie, Fluoreszenzspektroskopie sowie <sup>1</sup>H-Kernmagnetresonanz bestimmten Werten [9]. Für diese Monoschichten wurden mit zunehmender Kettenlänge der Adsorbatmoleküle größere Quan-

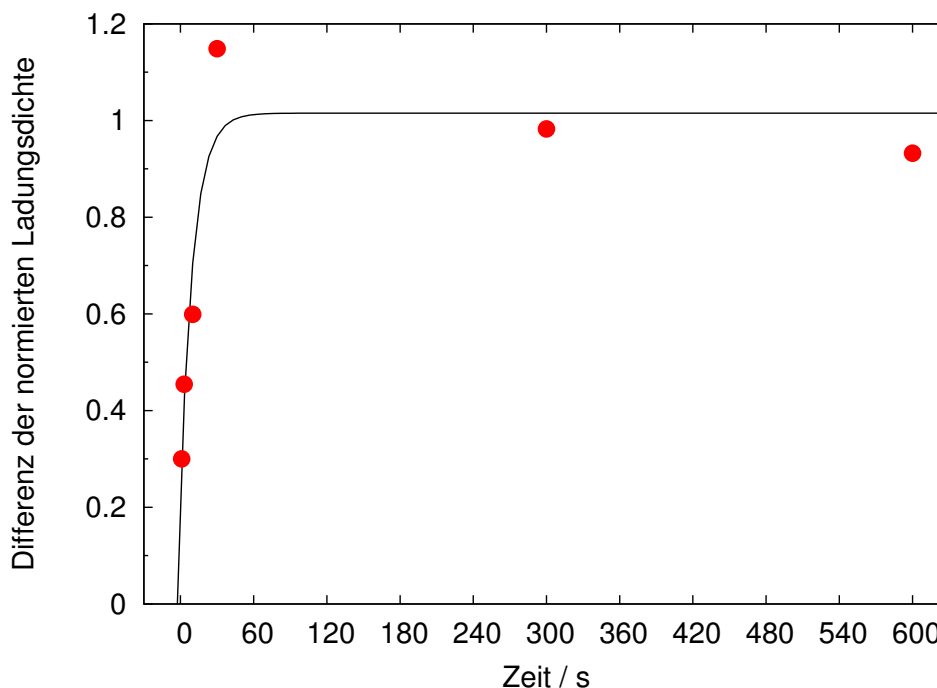


Abb. 86: Änderung der Differenz der normierten Ladungsdichte des anodischen Peaks für gemischte Monoschichten von **6** und *n*-Butanthiol (0.8 : 0.2 mM) auf einer Au(111)-Oberfläche in 0.1 M NaClO<sub>4</sub> und Britton-Robinson-Puffer (pH = 5.04) bei einer Meßgeschwindigkeit von 20 mV/s in Abhängigkeit von der Dauer der Bestrahlung mit UV-Licht.

teneffizienzen festgestellt. Für die Substanz mit der kleinsten Kettenlänge, welche am ehesten mit **6** verglichen werden kann, betrug die Quanteneffizienz  $(7.3 \pm 2.3) \cdot 10^{-4}$  und für die mit der größten Kettenlänge  $(6.7 \pm 2.2) \cdot 10^{-2}$ . Außerdem wurde für tetra-*tert*-Butyl-Azobenzol auf Au(111)-Oberflächen Quanteneffizienzen für die trans-cis-Photoisomerisation im Bereich von  $\leq 7 \cdot 10^{-9}$  gefunden [85, 86]. Die relativ geringe Relaxationszeit der trans-cis-Photoisomerisationsreaktion erklärt, warum sich in dem vorher diskutierten Experiment die elektrochemische Reaktivität bei der Bestrahlung mit UV-Licht im Verlauf von mehreren Potentialzyklen nicht veränderte, da es nach der Oxidationsreaktion mehr als 40 s dauerte, um das Reduktionspotential wieder zu erreichen. Auch die in den ersten Potentialdurchläufen nach Abschalten der UV-Bestrahlung festgestellte Hysterese der Ladungsdichte kann auf diese Weise erklärt werden, da die Probe nach der letzten Oxidationsreaktion bis zum Ende der Messung weiterhin bestrahlt wurde und dementsprechend wieder cis-konfigurierte Azobenzolgruppen gebildet wurden.

Zur Untersuchung der Kinetik der cis-trans-Isomerisation wurden ähnliche Experimente durchgeführt, bei denen zunächst die Probenoberfläche für jeweils fünf Minuten mit UV-Licht bestrahlt, anschließend die Bestrahlung beendet und danach für 1, 3, 10, 30, 60, 300 oder 600 s gewartet wurde, bevor die zykelvoltammetrischen Messungen erfolg-



ten (Abb. 85b). In diesen Experimenten konnte allerdings keine eindeutige Abhängigkeit der Differenz der in den ersten und zweiten Potentialzyklen bestimmten Ladungsdichten von der Wartedauer nachgewiesen werden. Daher kann davon ausgegangen werden, daß die cis-konfigurierten Azobenzolgruppen in den Monoschichten für mindestens zehn Minuten stabil gegenüber der cis-trans-Isomerisation durch thermische Relaxation sind.

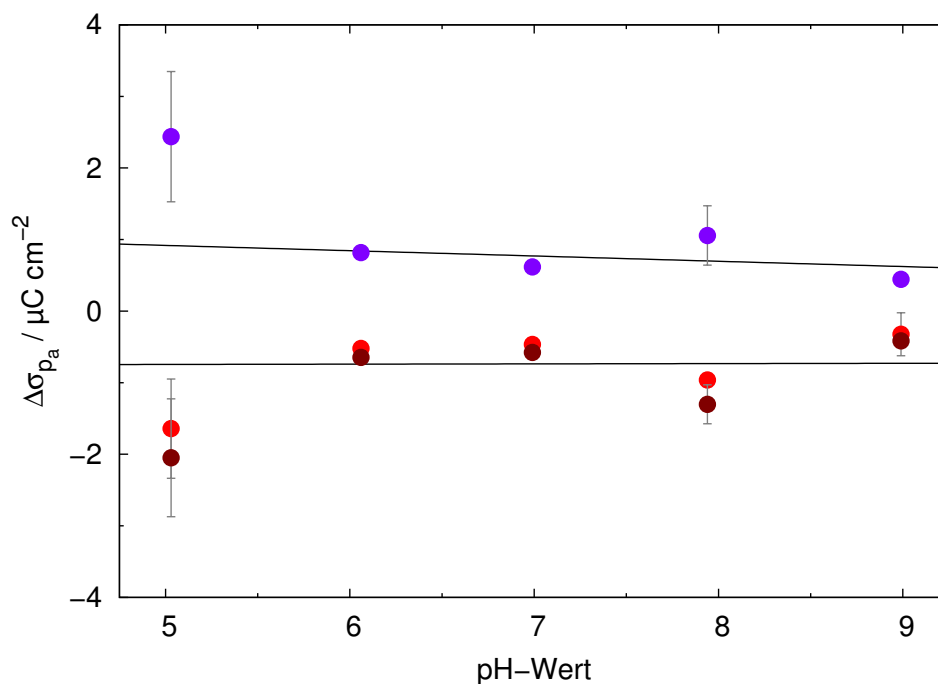


Abb. 87: Abhängigkeit der Differenz der Ladungsdichte des anodischen Peaks für gemischte Monoschichten von **6** und *n*-Butanthiol (0.8 : 0.2 mM) auf Au(111)-Oberflächen in 0.1 M NaClO<sub>4</sub> und Britton-Robinson-Puffer von dem pH-Wert (violett: unbestrahlt → UV-Bestrahlung, hellrot: UV-Bestrahlung → unbestrahlt, 1. Potentialzyklus, dunkelrot: UV-Bestrahlung → unbestrahlt, 2. Potentialzyklus). Die Meßgeschwindigkeit betrug 20 mV/s.

Für gemischte Monoschichten von **6** und *n*-Butanthiol im Verhältnis von 0.8 zu 0.2 mM scheinen bei der Bestrahlung mit UV-Licht bzw. nach der Bestrahlung für niedrigere pH-Werte größere Verschiebungen des anodischen Peakpotentials festgestellt werden zu können als bei höheren pH-Werten. Allerdings streuen diese Werte sehr stark, was zum Teil durch das relativ große Rauschen in den Zyklovoltammogrammen bewirkt wird. Bei einem pH-Wert von 5.03 werden Verschiebungen von  $24.8 \pm 12.2$  bzw.  $-19.8 \pm 12.1$  mV gefunden. Im Gegensatz dazu wird für die Differenzen der Ladungsdichte eine eindeutige Abhängigkeit von dem pH-Wert beobachtet (Abb. 87). Bei der Bestrahlung mit UV-Licht können bei einem pH-Wert von 5 deutlich größere Differenzen nachgewiesen werden als in dem übrigen pH-Bereich. Die Differenzen nehmen zwischen pH = 6 und 9 mit einer Steigung von  $-0.074$  ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )/pH ab. Nach dem Abschalten der UV-Bestrahlung weisen sie im wesentlichen eine umgekehrte pH-Abhängigkeit mit einer Steigung zwischen

pH = 6 und 9 von  $0.015 (\mu\text{C}/\text{cm}^2)/\text{pH}$  für den ersten und von  $0.004 (\mu\text{C}/\text{cm}^2)/\text{pH}$  für den zweiten Potentialzyklus auf. Diese Abhängigkeit könnte darauf hindeuten, daß sich die Struktur des oxidierten Zustands mit der Konzentration der Protonen im Elektrolyten verändert oder die Redoxreaktionen nicht an den Azobenzolgruppen, sondern an teilweise protonierten Azobenzolspezies erfolgen.

	$\Delta E_{pa} / \text{mV}$			$\Delta \sigma_{pa} / \mu\text{C}/\text{cm}^2$	
	aus $\rightarrow$ UV	UV $\rightarrow$ aus	aus $\rightarrow$ UV	UV $\rightarrow$ aus, 1. Zyklus	UV $\rightarrow$ aus, 2. Zyklus
3	$9.9 \pm 5.2$	$-19.8 \pm 0.0$	$1.77 \pm 0.17$	$-1.35 \pm 0.00$	$-1.56 \pm 0.07$
4	$24.8 \pm 12.2$	$-19.8 \pm 12.1$	$2.44 \pm 0.91$	$-1.64 \pm 0.69$	$-2.05 \pm 0.82$
6	$31.7 \pm 8.4$	$-37.7 \pm 2.8$	$2.31 \pm 0.27$	$-1.69 \pm 0.22$	$-1.94 \pm 0.20$

Tab. 13: Veränderungen des Potentials und Differenzen der Ladungsdichte des anodischen Peaks für gemischte Monoschichten von **6** und *n*-Alkylthiolen (3: *n*-Propanthiol, 4: *n*-Butanthiol, 6: Hexanthiol) (0.8 mM : 0.2 mM) auf Au(111)-Oberflächen in 0.1 M NaClO<sub>4</sub> und Britton-Robinson-Puffer (pH = 5.03) bei einer Meßgeschwindigkeit von 20 mV/s für verschiedene photoinduzierte Prozesse.

Außerdem wurden die Veränderungen des Potentials und der Ladungsdichte des anodischen Peaks für gemischte Monoschichten von **6** und unterschiedlichen *n*-Alkylthiolen im Verlauf der photoinduzierten Prozesse untersucht. In Tab. 13 sind die Veränderungen des Potentials und der Ladungsdichte des anodischen Peaks für gemischte Monoschichten von **6** mit unterschiedlichen *n*-Alkylthiolen im Verhältnis von 0.8 zu 0.2 mM bei einem pH-Wert von 5.03 im Verlauf der photoinduzierten Prozesse dargestellt. Diese Veränderungen sind für alle Proben ähnlich. Allerdings scheinen für gemischte Monoschichten mit länger-kettigen *n*-Alkylthiolmolekülen größere Differenzen der Ladungsdichte bei UV-Bestrahlung beobachtet werden zu können, was möglicherweise durch sterische Einflüsse auf die Redoxreaktionen verursacht wird.

## 7.4 Untersuchungen der Photoisomerisierbarkeit mittels Oberflächenplasmonenresonanzspektroskopie

Gemischte Monoschichten von **6** und *n*-Butanthiol in einem Verhältnis von 0.8 zu 0.2 mM auf einem Goldsubstrat auf Glas (sogenannte Sensorchips) wurden mittels Oberflächenplasmonenresonanzmessungen in verschiedenen Lösungsmitteln (in Ethanol sowie in 0.1 M NaClO<sub>4</sub> und Britton-Robinson-Puffer) bezüglich ihrer Photoisomerisierbarkeit untersucht. Im Verlauf des in Abb. 88 dargestellten Experiments wurde bei der Bestrahlung der Probenoberfläche mit UV-Licht (365 nm) eine zeitlich exponentielle Verringerung der Differenz des Brechungsindex und bei der Bestrahlung mit blauem Licht (435 nm) eine

ebenfalls zeitlich exponentielle Vergrößerung festgestellt. Beide Prozesse erfolgten nahezu vollständig reversibel, wie durch mehrfach wechselnde Bestrahlung mit UV-Licht oder blauem Licht nachgewiesen werden konnte. Sie entsprechen im wesentlichen dem

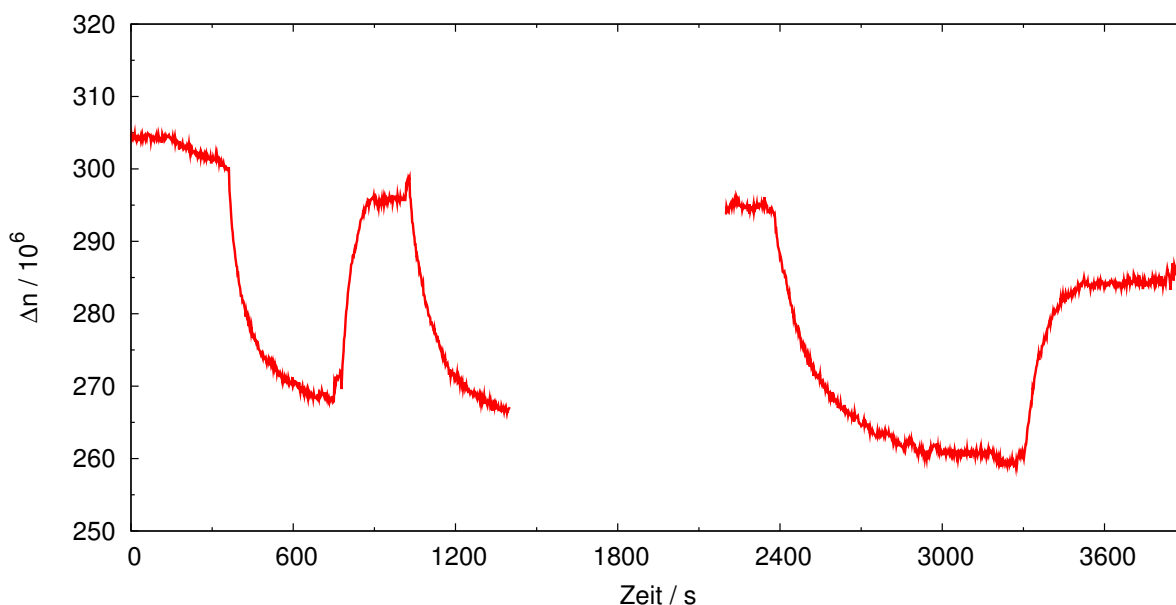


Abb. 88: Oberflächenplasmonenresonanzmessung einer gemischten Monoschicht von **6** und *n*-Butanthiol (0.8 : 0.2 mM) auf einem Goldsubstrat auf Glas (sog. Sensorchip) in 0.1 M NaClO<sub>4</sub> und Britton-Robinson-Puffer (pH = 7.5). Ab 362, 1014 und 2370 s wurde die Oberfläche der Probe mit UV-Licht (365 nm) und ab 750 bzw. 3276 s mit blauem Licht (435 nm) bestrahlt. Das Zeitintervall zwischen 1400 und 2200 s, in dem die Probe ebenfalls mit blauem Licht bestrahlt wurde, ist wegen Problemen mit der Dichtigkeit des verwendeten Versuchsaufbaus nicht dargestellt.

Verhalten, welches bei der Bestrahlung von azobenzolhaltigen Monoschichten in vorherigen Untersuchungen [7, 8, 16, 149] beobachtet wurde, und können somit durch die photoinduzierten trans-cis- bzw. cis-trans-Photoisomerisationsreaktionen der Azobenzolgruppen bewirkten Reorientierungen der **6**-Moleküle in der Monoschicht erklärt werden. Die Photoisomerisationsreaktionen stellen offensichtlich Prozesse 1. Ordnung dar. Für die trans-cis-Isomerisation wurde eine Relaxationszeit von  $87.7 \pm 25.0$  s und für die cis-trans-Isomerisation eine von  $55.9 \pm 28.3$  s bestimmt, d. h. die trans-cis-Isomerisation scheint unter den experimentellen Bedingungen langsamer zu verlaufen als die cis-trans-Isomerisation, was durch sterische Behinderungen bewirkt werden könnte. In einer ähnlichen Untersuchung von Adsorbatschichten von verschiedenen azobenzolhaltigen Ethern und asymmetrischen Disulfiden in Hexan [7, 8] wurden für die trans-cis-Photo-

isomerisation Relaxationszeiten zwischen ca. 4 und 11 s bestimmt, wohingegen die cis-trans-Photoisomerisation mit Relaxationszeiten zwischen ca. 61 und 243 s deutlich langsamer erfolgte.

Der Abstand zwischen der Lichtquelle und der Probe betrug in dem hier dargestellten Experiment  $10 \pm 1$  cm, was einer Beleuchtungsstärke von  $2.3 \pm 1.2$  mW/cm<sup>2</sup> für UV-Licht bzw. von  $2.4 \pm 1.1$  mW/cm<sup>2</sup> für blaues Licht entspricht. In [7,8] wurden Lichtquellen mit ähnlichen Beleuchtungsstärken verwendet. Daher werden die Unterschiede bezüglich der Reaktionskinetik möglicherweise durch Wechselwirkungen der polaren Lösungsmittelmoleküle mit den Adsorbatmolekülen in den Monoschichten hervorgerufen. Die Beleuchtungsstärken sind deutlich geringer als bei den photoelektrochemischen Untersuchungen (Abs. 7.3.2). Dieses erklärt, warum bei jenen Experimenten eine wesentlich größere Relaxationszeit für die trans-cis-Photoisomerisationsreaktion festgestellt wurde. Eine quantitative Untersuchung der Kinetik der Photoisomerisationsreaktionen in Abhängigkeit von der Beleuchtungsstärke konnte bisher noch nicht durchgeführt werden. Unter identischen Annahmen wie bei den photoelektrochemischen Untersuchungen wurden Quanteneffizienzen für die trans-cis-Isomerisation von  $(22 \pm 18) \cdot 10^{-6}$  und für die cis-trans-Isomerisation von  $(34 \pm 34) \cdot 10^{-6}$  abgeschätzt.

## 7.5 Raman-spektroskopische Untersuchungen

### 7.5.1 Reine Monoschichten

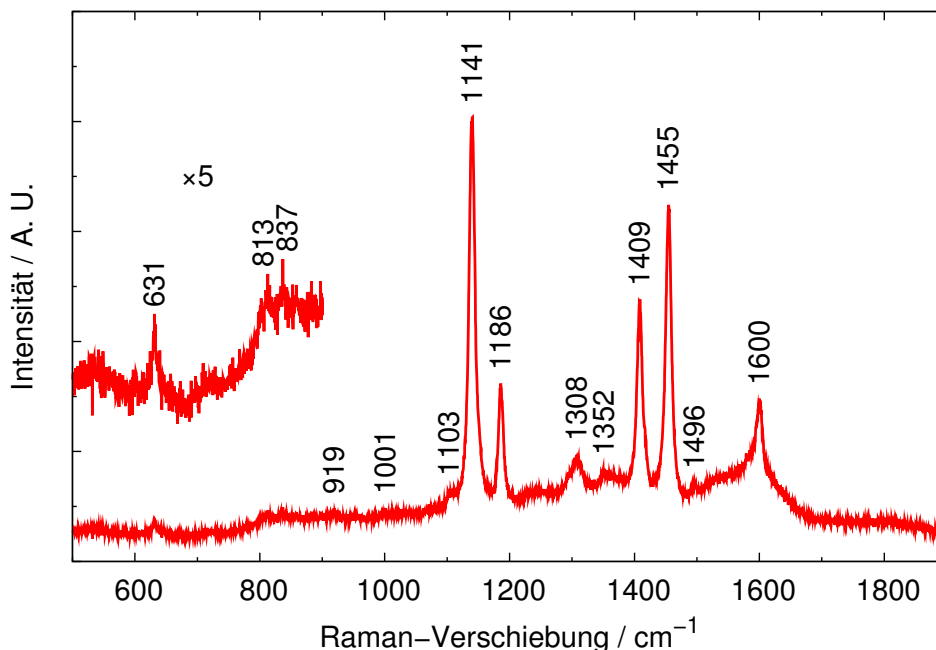


Abb. 89: Gap-Mode-SERS-Spektrum einer 6-Monoschicht auf einem Arrandee ( $\lambda_{\text{ex}} = 647.1$  nm,  $P_{\text{ex}} = 10$  mW, Meßdauer: 10 min).

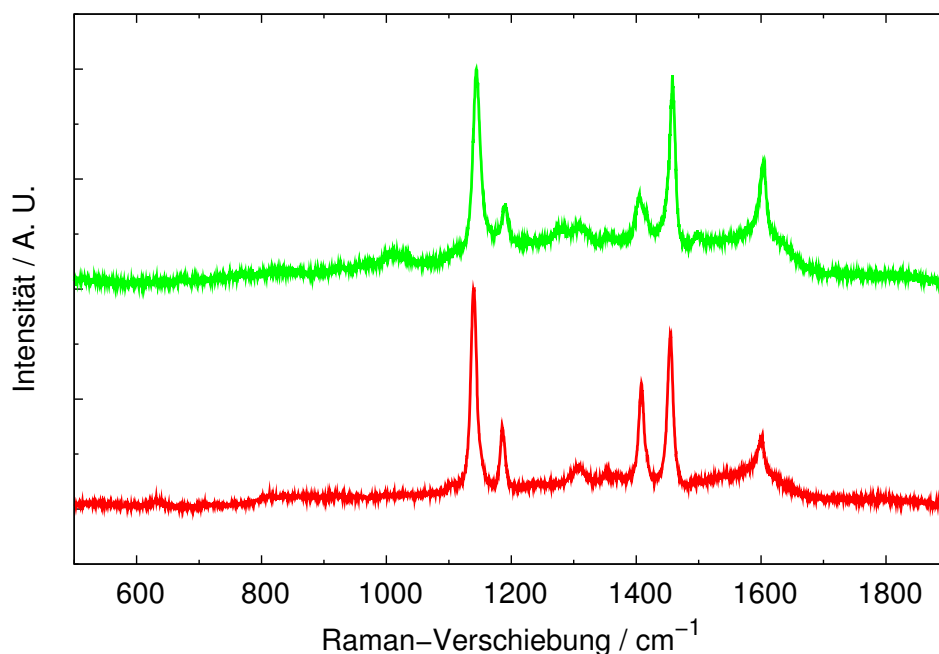


Abb. 90: Gap-Mode-SERS-Spektren einer **6**-Monoschicht (rot) sowie einer **3**-Monoschicht (grün) auf Arrandees ( $\lambda_{\text{ex}} = 647.1 \text{ nm}$ ,  $P_{\text{ex}} = 10 \text{ mW}$ , Meßdauer: 10 min). Die Spektren wurden auf die intensivste Schwingungsbande bei  $1142 \text{ cm}^{-1}$  normiert.

Die Gap-Mode-SERS-Spektren von reinen **6**-Monoschichten auf (111)-orientierten Goldsubstraten (Arrandees) (Abb. 89) besitzen sehr große Ähnlichkeiten mit denen der azobenzolhaltigen Amide (Abs. 5.5.2 und 6.3.2). In Abb. 90 sind die Gap-Mode-SERS-Spektren einer **6**- und einer **3**-Monoschicht dargestellt. Beide Verbindungen weisen bis auf die Amid- bzw. Ether-Gruppe nahezu identische Strukturen auf (s. a. Abs. 2.6). Auch ihre Spektren zeigen so große Übereinstimmungen, daß eine Unterscheidung nur schwer möglich ist. Allerdings scheinen in dem Spektrum der **6**-Monoschicht die relative Intensität der Schwingungsbande bei  $1409 \text{ cm}^{-1}$  größer und die der Banden bei  $1600 \text{ cm}^{-1}$  kleiner zu sein als in dem Spektrum der **3**-Monoschicht. Die Intensität der Spektrallinie bei  $1141 \text{ cm}^{-1}$  ist in dem Spektrum der **6**-Monoschicht mit  $13.5 \text{ s}^{-1}$  nahezu doppelt so groß wie in dem der **3**-Monoschicht. Wiederum konnten in einem SERS-Spektrum im Gegensatz zu den Gap-Mode-SERS-Spektren keine Schwingungsbanden nachgewiesen werden. Die Gap-Mode-SERS-Verstärkung wurde unter Berücksichtigung des mittleren Rauschens in dem SERS-Spektrum abgeschätzt und beträgt für die Spektrallinie bei  $1141 \text{ cm}^{-1}$  mindestens 220.

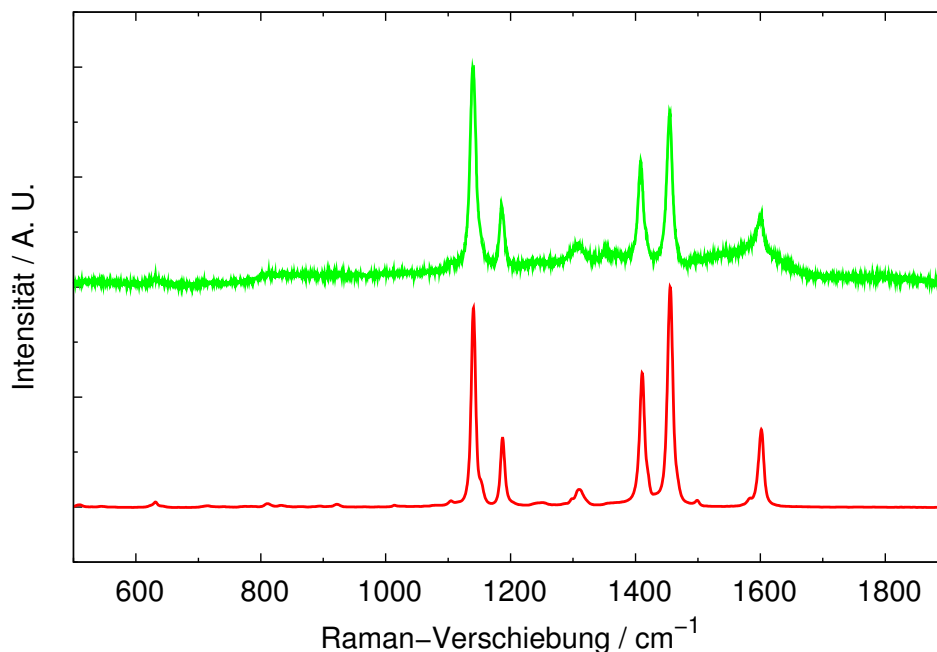


Abb. 91: Raman-Spektrum von kristallinem **6** ( $\lambda_{\text{ex}} = 1064.0$  nm, 300 Messungen, rot) sowie Gap-Mode-SERS-Spektrum einer **6**-Monoschicht auf einem Arrandee ( $\lambda_{\text{ex}} = 647.1$  nm,  $P_{\text{ex}} = 10$  mW, Meßdauer: 10 min, grün). Die Spektren wurden auf die intensivste Bande bei  $1142\text{ cm}^{-1}$  normiert.

In Abb. 91 sind ein Raman-Spektrum von kristallinem **6** ( $\lambda_{\text{ex}} = 1064.0$  nm) und das Gap-Mode-SERS-Spektrum einer **6**-Monoschicht ( $\lambda_{\text{ex}} = 647.1$  nm) dargestellt. Beide Spektren weisen eine nahezu identische Struktur auf, allerdings wird in dem Gap-Mode-SERS-Spektrum ein deutlich größerer Untergrund beobachtet.

Wegen der relativ großen Ähnlichkeit der Raman-Spektren von **6** mit denen der azobenzolhaltigen Amide resultiert eine nahezu identische Zuordnung der Spektrallinien (s. Tab. 14 bzw. Tab. 52 im Anhang). Wiederum werden die Spektren durch Schwingungen der Benzolgruppen mit  $a_1$ - bzw.  $b_2$ -Symmetrie dominiert. Daneben können mehrere Schwingungen mit  $b_1$ -Symmetrie nachgewiesen werden. Im Gegensatz dazu werden nur wenige Schwingungen gefunden, die  $a_2$ -Symmetrie besitzen. Die Spektren von **6** ähneln dem mittels dichtefunktionaltheoretischer Berechnungen (Gaussian 03 [233], B3LYP/6-31++G(d,p)) bestimmten Spektrum von trans-konfiguriertem Azobenzol, wohingegen im Vergleich zu dem entsprechenden Spektrum von cis-Azobenzol deutliche Unterschiede beobachtet werden können (Abb. 92). Desweiteren sind die Übereinstimmungen mit dem berechneten Spektrum von trans-konfiguriertem Azobenzol wesentlich größer als für die Spektren von **1** (s. Abs. 5.5.2). Aus diesen Gründen wird auch für **6**-Moleküle eine trans-Konfiguration der Azobenzolfunktionalität (insbesondere in den Monoschichten) angenommen.

bulk, $\lambda_{\text{ex}} = 1064.0 \text{ nm}$		SERS, $\lambda_{\text{ex}} = 1064.0 \text{ nm}$		bulk, $\lambda_{\text{ex}} = 647.1 \text{ nm}$		SERS, $\lambda_{\text{ex}} = 647.1 \text{ nm}$		SERS, $\lambda_{\text{ex}} = 638.2 \text{ nm}$		Zuordnung
$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	$I_{\text{rel}}$	$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	$I_{\text{rel}}$	$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	$I_{\text{rel}}$	$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	$I_{\text{rel}}$	$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	$I_{\text{rel}}$	
348	0.013									9b ( $b_2$ )
363	0.013									20a ( $a_1$ )
427	0.008									16b ( $b_1$ ), 20a ( $a_1$ )
438	0.008									16b ( $b_1$ ), 20a ( $a_1$ )
510	0.015									16b ( $b_1$ ), 20a ( $a_1$ )
544	0.007									16b ( $b_1$ ), 20a ( $a_1$ )
565	0.004									
632	0.029					631	0.043	632	0.031	6b, 15 ( $b_2$ )
715	0.010									4 ( $b_1$ ), 6a ( $a_1$ )
742	0.006									6a ( $a_1$ )
758	0.004							761	0.043	6a ( $a_1$ )
774	0.007									6a ( $a_1$ )
784	0.007									6a ( $a_1$ )
811	0.021					813	0.035	813	0.055	6a ( $a_1$ ), 10a ( $a_2$ ), 17b ( $b_1$ )
832	0.012					837	0.036	835	0.065	10a ( $a_2$ ), 17b ( $b_1$ )
862	0.006									17b ( $b_1$ )
885	0.006									17b ( $b_1$ )
895	0.009									
922	0.018					919	0.024	910	0.092	5 ( $b_1$ )
								924	0.121	5 ( $b_1$ ), 12 ( $a_1$ )
								974	0.088	5 ( $b_1$ ), 17a ( $a_2$ )
						1001	0.021			12, 18a ( $a_1$ )
1014	0.013									18a ( $a_1$ )
								1029	0.095	19a ( $a_1$ )
1104	0.035					1103	0.047	1107	0.110	1, 12, 18b ( $a_1$ )
1141	1.000			1145	1.000	1141	1.000	1143	1.000	9a ( $a_1$ )
1187	0.349			1188	0.567	1186	0.303	1191	0.336	8a, 9a ( $a_1$ )
1251	0.026							1248	0.115	14 ( $b_2$ )
								1264	0.119	3, 14 ( $b_2$ )
								1307	0.173	3, 14 ( $b_2$ )
1310	0.092					1308	0.084			
						1352	0.044			
								1372	0.158	19b ( $b_2$ )
1411	0.675			1411	1.229	1409	0.491	1410	0.503	19b ( $b_2$ )
1455	1.105			1459	1.666	1455	0.743	1456	0.605	18b, 19b ( $b_2$ )
								1490	0.078	19a ( $a_1$ )
1499	0.038					1495	0.019	1504	0.075	18a, 19a ( $a_1$ )
								1532	0.102	19a ( $a_1$ )
1584	0.049									8b, 9b ( $b_2$ )
1602	0.392			1602	0.458	1600	0.200	1602	0.178	8a, 9a ( $a_1$ )

Tab. 14: Zuordnung der Spektrallinien in Raman-Spektren von kristallinem **6** sowie in Gap-Mode-SERS-Spektren von **6**-Monoschichten auf Arrandees bzgl. der Normalschwingungen der Benzolgruppen. Eine vollständige Zuordnung kann Tab. 52 im Anhang entnommen werden.

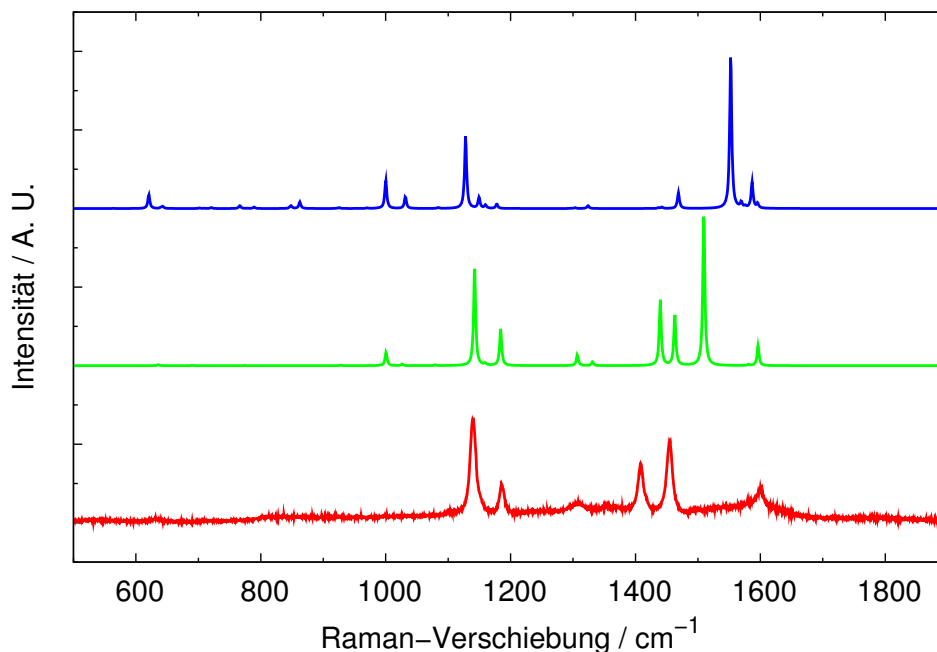


Abb. 92: Vergleich des Gap-Mode-SERS-Spektrums einer **6**-Monoschicht auf einem Arrandee ( $\lambda_{\text{ex}} = 647.1$  nm,  $P_{\text{ex}} = 10$  mW, Meßdauer: 10 min, rot) mit den berechneten Spektren von trans-Azobenzol (grün) sowie cis-Azobenzol (blau). Die Spektren von trans- bzw. cis-Azobenzol wurden um  $0.937 \cdot \bar{\nu} + 50.173$  skaliert.

Für die Schwingungsbanden in den Spektren von **6** in KBr-Preßlingen werden ähnliche Intensitäten wie in denen von **1** gefunden (Abb. 93). Außerdem kann eine vergleichbare Abhängigkeit der Intensitäten dieser Spektrallinien von der Wellenlänge der anregenden Strahlung festgestellt werden. Im Gegensatz dazu besitzen die Banden in den Gap-Mode-SERS-Spektren der **6**-Monoschichten deutlich geringere Intensitäten als in denen der **1**-Monoschichten, wobei nur für  $\lambda_{\text{ex}} = 647.1$  nm sehr große Verstärkungen gefunden werden können. Bei  $\lambda_{\text{ex}} = 1064.0$  nm war es nicht möglich, ein Gap-Mode-SERS-Spektrum zu bestimmen. Im Gegensatz dazu konnte für die Spektrallinie bei  $1141$  cm<sup>-1</sup> bei  $\lambda_{\text{ex}} = 647.1$  nm eine SERS-Verstärkung von 80 und bei  $\lambda_{\text{ex}} = 568.2$  nm eine von 100 erhalten werden. Sowohl für die KBr-Preßlinge als auch für die Gap-Mode-SERS-Proben zeigen die relativen Intensitäten der Spektrallinien bei  $1142$  und  $1186$  cm<sup>-1</sup> ähnliche Abhängigkeiten von der Wellenlänge der anregenden Strahlung, wohingegen die relativen Intensitäten der Banden bei  $1409$ ,  $1456$  und  $1602$  cm<sup>-1</sup> mit zunehmender Wellenlänge deutlich abnehmen. Die Unterschiede der relativen Intensitäten der Spektrallinie bei  $1602$  cm<sup>-1</sup> sind allerdings schwächer ausgeprägt als für die beiden anderen Banden. Außerdem weisen mehrere Spektrallinien in den Spektren der KBr-Probe unterschiedliche Intensitäten als in denen der Gap-Mode-SERS-Probe auf, was vermutlich durch die Orientierung der Moleküle in den Monoschichten bewirkt wird.



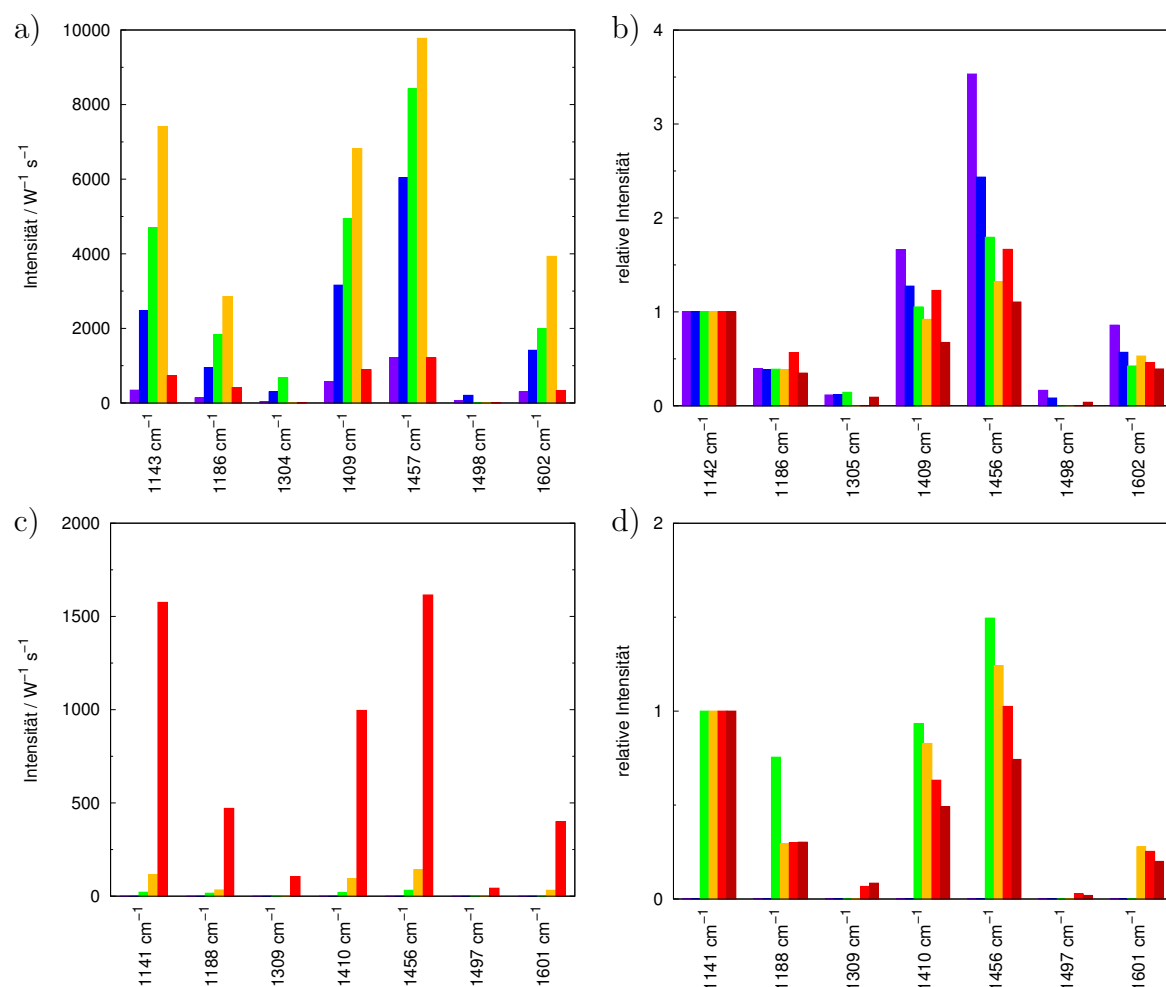


Abb. 93: a) Intensitäten der Spektrallinien von **6** in einem KBr-Preßling in Abhängigkeit von der Wellenlänge der anregenden Strahlung. b) entsprechende auf die Bande bei 1142  $\text{cm}^{-1}$  normierte relative Intensitäten. In dieser Abbildung sind außerdem die relativen Intensitäten der Spektrallinien von kristallinem **6** bei  $\lambda_{\text{ex}} = 1064.0 \text{ nm}$  dargestellt. c) Intensitäten der Spektrallinien einer Gap-Mode-SERS-Sonde einer **6**-Monoschicht auf einem Arrandee in Abhängigkeit von der Wellenlänge der anregenden Strahlung. d) entsprechende auf die Bande bei 1141  $\text{cm}^{-1}$  normierte relative Intensitäten (violett:  $\lambda_{\text{ex}} = 454.5 \text{ nm}$ , blau:  $\lambda_{\text{ex}} = 488.0 \text{ nm}$ , grün:  $\lambda_{\text{ex}} = 514.5 \text{ nm}$ , gelb:  $\lambda_{\text{ex}} = 568.2 \text{ nm}$ , rot:  $\lambda_{\text{ex}} = 647.1 \text{ nm}$ , dunkelrot:  $\lambda_{\text{ex}} = 1064.0 \text{ nm}$ ). Da die Spektren bei  $\lambda_{\text{ex}} = 1064.0 \text{ nm}$  mit einem anderen Spektrometer gemessen wurden, sind die absoluten Intensitäten nicht direkt vergleichbar. Aus diesem Grund wurden diese Spektren nur in der Darstellung der relativen Intensitäten berücksichtigt. Die angegebenen Raman-Verschiebungen der Spektrallinien sind gemittelte Werte, weshalb sich für die unterschiedlichen Abbildungen geringe Abweichungen ergeben können.

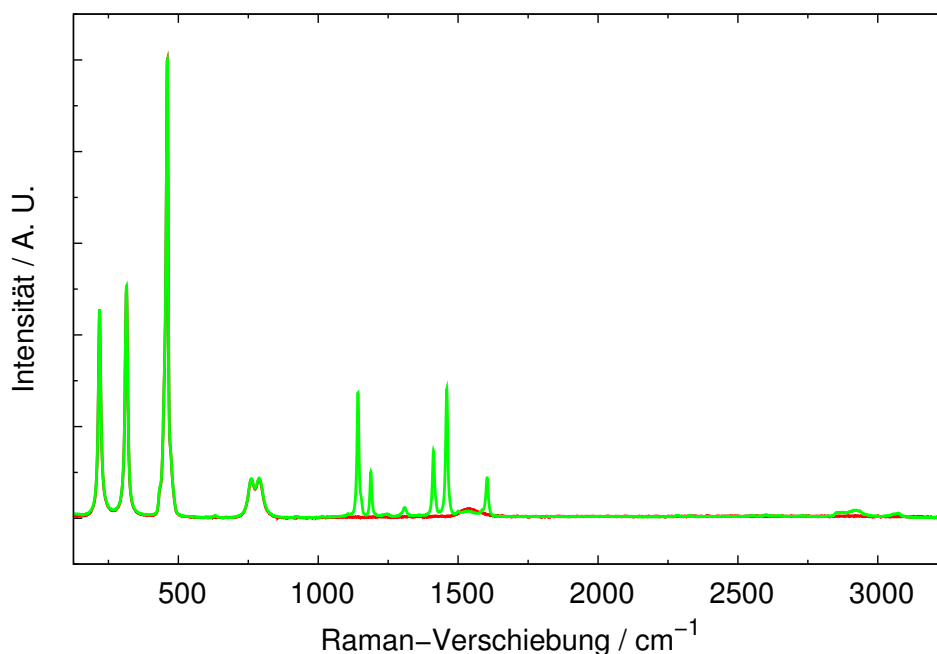


Abb. 94: Raman-Spektren von  $\text{CCl}_4$  (rot) und von in  $\text{CCl}_4$  gelösten unbestrahltem **6** (70 mM, grün,  $\lambda_{\text{ex}} = 1064.0 \text{ nm}$ , Meßdauer: 15 min).

Zur Untersuchung der photoinduzierten Isomerisationsreaktionen wurde ein Experiment durchgeführt (Abb. 94 und 95), in dessen Verlauf zunächst ein Raman-Spektrum von in  $\text{CCl}_4$  gelöstem **6** aufgezeichnet, anschließend die Probe für 30 min mit UV-Licht (365 nm) bestrahlt und eine weitere Messung durchgeführt wurde. Danach erfolgte die Bestrahlung der Probe für 30 min mit blauem Licht (435 nm) und eine nochmalige Messung. Nach der Bestrahlung mit UV-Licht konnten mehrere Unterschiede im Vergleich zu der unbestrahlten Probe festgestellt werden. Bei  $592 \text{ cm}^{-1}$  wurde eine zusätzliche Spektrallinie gefunden, außerdem verringerte sich die Intensität der Bande bei  $633 \text{ cm}^{-1}$ . Die Banden bei  $922$  und  $1014 \text{ cm}^{-1}$  konnten nicht mehr nachgewiesen werden. Für die Spektrallinien bei  $1142$ ,  $1188$ ,  $1309$ ,  $1412$ ,  $1459$  und  $1604 \text{ cm}^{-1}$  wurde eine Reduktion der Intensitäten um  $0.68$ ,  $0.67$ ,  $0.48$ ,  $0.67$ ,  $0.69$  bzw.  $0.49$  beobachtet. Außerdem entstanden zusätzliche Schwingungsbanden bei  $1490$  und  $1509 \text{ cm}^{-1}$ . Die Spektrallinien bei  $2283$ ,  $2329$ ,  $2555$  und  $2600 \text{ cm}^{-1}$  verschwanden beinahe vollständig. In dem höheren Spektralbereich konnten nur geringfügige Veränderungen nachgewiesen werden, wobei die der Spektrallinie bei  $3074 \text{ cm}^{-1}$  vergleichsweise deutlich ausgeprägt war. Nach der anschließenden Bestrahlung der Probe mit blauem Licht wurde eine Regeneration der meisten Spektrallinien festgestellt. Nur die durch Bestrahlung mit UV-Licht entstandene Spektrallinie bei  $592 \text{ cm}^{-1}$  konnte weiterhin beobachtet werden, allerdings wies sie eine wesentlich geringere Intensität auf. Die Banden bei  $1142$ ,  $1188$ ,  $1309$ ,  $1412$ ,  $1459$  und  $1604 \text{ cm}^{-1}$  besaßen Intensitäten, die im Vergleich zu der unbestrahlten Probe um  $0.30$ ,  $0.29$ ,  $0.20$ ,  $0.27$ ,  $0.30$  bzw.  $0.22$  niedriger waren.

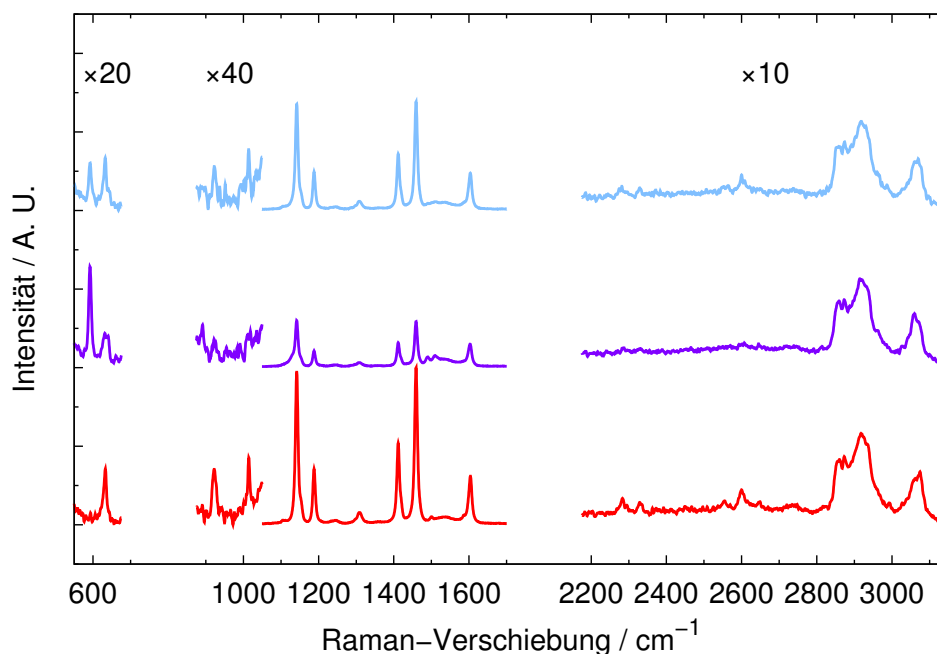


Abb. 95: Raman-Spektren von in  $\text{CCl}_4$  gelöstem **6** (70 mM,  $\lambda_{\text{ex}} = 1064.0$  nm, Meßdauer: 120 min). rot: unbestrahlt, violett: nach der Bestrahlung mit UV-Licht (365 nm, 30 min), blau: nach der Bestrahlung mit blauem Licht (435 nm, 30 min).

Die Raman-Spektren der unbestrahlten Probe zeigen deutliche Übereinstimmungen mit dem berechneten sowie dem in [232] experimentell bestimmten Spektrum von trans-Azobenzol. Im Gegensatz dazu können zwischen dem nach der Bestrahlung der Probe mit UV-Licht erhaltenen Spektrum und den entsprechenden Spektren von cis-Azobenzol mehrere deutliche Übereinstimmungen festgestellt werden. Diese sind insbesondere die Existenz der zusätzlichen Schwingungsbanden bei 592 und 1512  $\text{cm}^{-1}$ , die Verringerung der Intensitäten der Spektrallinien bei 1014, 1142, 1188, 1309, 1412, 1459 und 1604  $\text{cm}^{-1}$  sowie die Veränderung der Bande bei 3074  $\text{cm}^{-1}$ . Aus diesem Grund werden die Veränderungen nach der Bestrahlung mit UV-Licht oder blauem Licht mit der trans-cis- bzw. der cis-trans-Photoisomerisation der Azobenzolgruppe in den **6**-Molekülen assoziiert. Allerdings können einige Unterschiede (wie z. B. für die Spektrallinien zwischen 2200 und 2700  $\text{cm}^{-1}$ ) nicht erklärt werden. Nach der Bestrahlung mit blauem Licht kann nur eine partielle Regeneration des ursprünglichen Spektrums festgestellt werden. Dieses entspricht dem Ergebnis der UV-Vis-spektroskopischen Untersuchungen von gelöstem **6** (s. Abs. 7.1).

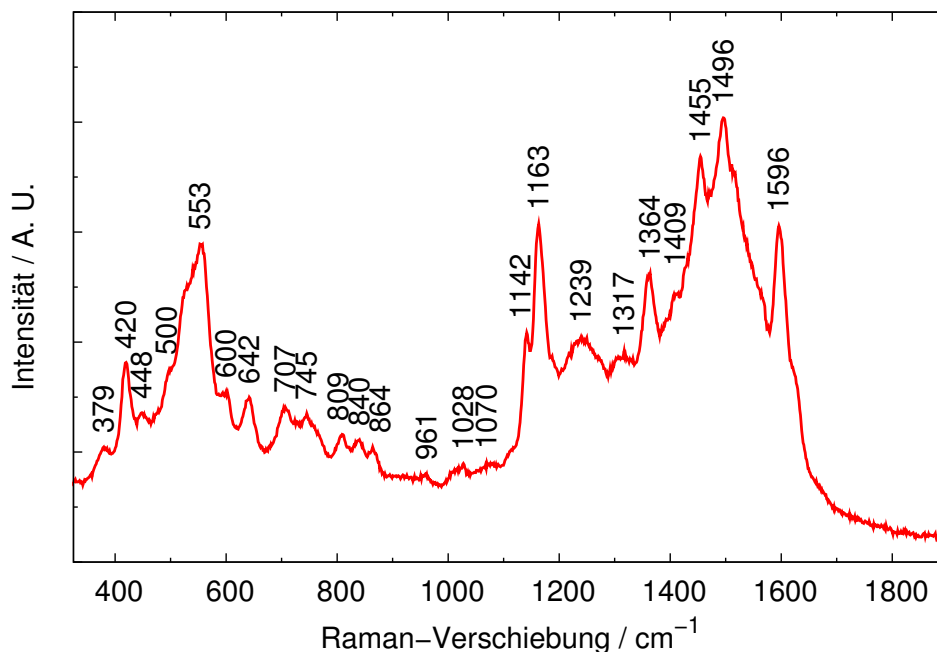


Abb. 96: Gap-Mode-SERS-Spektrum einer **6**-Monoschicht auf einem Arrandee ( $\lambda_{\text{ex}} = 632.8 \text{ nm}$ ,  $P_{\text{ex}} = 0.02 \text{ mW}$ , Meßdauer: 30 min). Vor und während der Präparation der Monoschicht erfolgte die Bestrahlung der Präparationslösung mit UV-Licht (365 nm).

Außerdem wurden Untersuchungen von Gap-Mode-SERS-Proben durchgeführt, bei denen die Präparation der Monoschichten auf Arrandees in **6**-Lösungen erfolgte, die mit UV-Licht (365 nm) oder blauem Licht (435 nm) bestrahlt wurden. In Abb. 96 ist das Spektrum einer derartigen unter UV-Bestrahlung hergestellten Probe und in Abb. 97 sind die Spektren von in unbestrahlten, mit UV-Licht bestrahlten bzw. mit blauem Licht bestrahlten Lösungen hergestellten Gap-Mode-SERS-Proben gezeigt.

In dem Gap-Mode-SERS-Spektrum der in einer mit UV-Licht bestrahlten Lösung präparierten Monoschicht werden zahlreiche, zum Teil sehr intensive Banden in den Spektralbereichen zwischen 375 und  $900 \text{ cm}^{-1}$  sowie zwischen 1100 und  $1600 \text{ cm}^{-1}$  festgestellt. Die Spektrallinien bei 420 und  $448 \text{ cm}^{-1}$  bzw. zwischen 620 und  $864 \text{ cm}^{-1}$  können mit dem berechneten Spektrum des cis-Isomers von Azobenzol deutlich besser erklärt werden als mit dem entsprechenden Spektrum des trans-Isomers. Außerdem werden die Banden bei 1163 und  $1455 \text{ cm}^{-1}$  in dem berechneten Spektrum des cis-, aber nicht in dem des trans-konfigurierten Azobenzols beobachtet. In [232] wurden für das cis-Isomer von Azobenzol Spektrallinien bei 542, 594, 621 und  $778 \text{ cm}^{-1}$  gefunden. Daneben konnten drei Spektrallinien zwischen 1450 und  $1515 \text{ cm}^{-1}$  nachgewiesen werden. Alle übrigen Veränderungen können nicht eindeutig erklärt werden. Weiterhin ist der Untergrund des Spektrums vergleichsweise höher als in dem Gap-Mode-SERS-Spektrum der in einer unbestrahlten Lösung präparierten Monoschicht. Dieses wird vermutlich durch eine höhere Fluoreszenz dieser Probe hervorgerufen. Zum Vergleich sind außerdem die Spek-

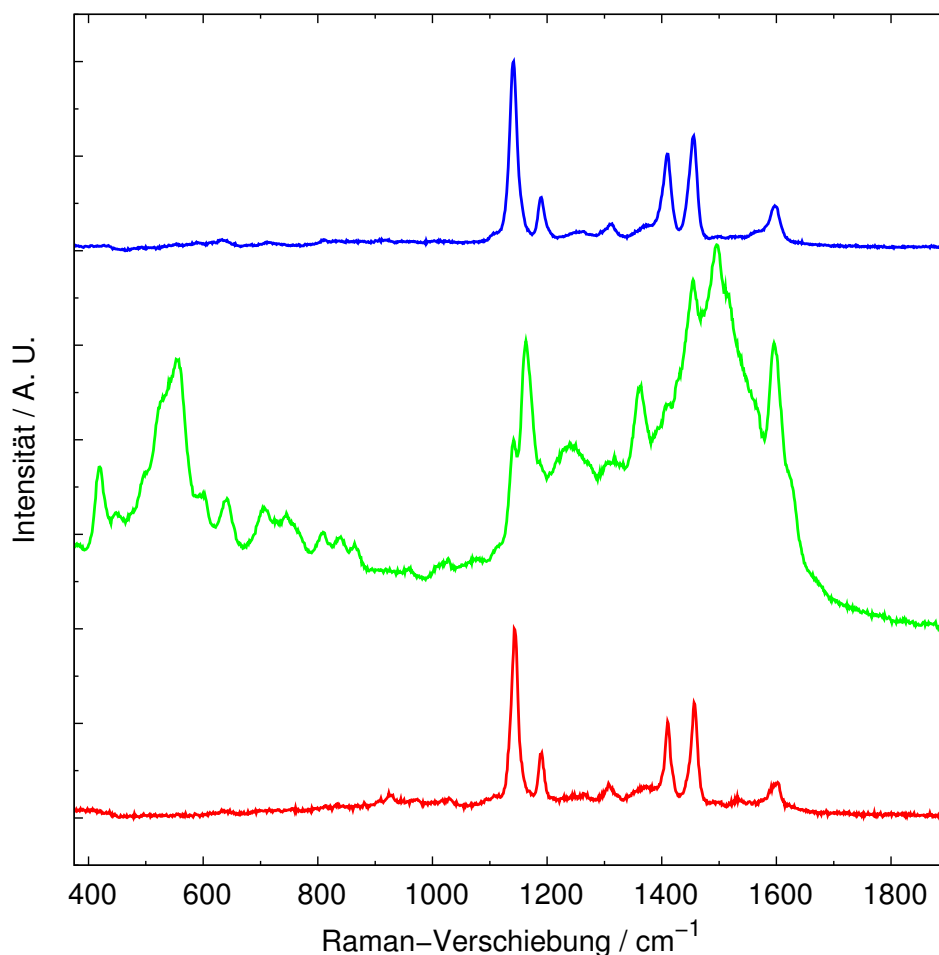


Abb. 97: Gap-Mode-SERS-Spektren von **6**-Monoschichten, die in unbestrahlten (rot), mit UV-Licht bestrahlten (grün) bzw. mit blauem Licht bestrahlten Lösungen (blau) auf Arrandees präpariert wurden ( $\lambda_{\text{ex}} = 632.8 \text{ nm}$ ,  $P_{\text{ex}} = 0.02 \text{ mW}$ ). Die Spektren wurden auf die Bande bei  $1142 \text{ cm}^{-1}$  normiert. Die absoluten Intensitäten können aus experimentellen Gründen nicht direkt miteinander verglichen werden.

tren der in einer unbestrahlten bzw. einer mit UV-Licht bestrahlten Lösung präparierten Gap-Mode-SERS-Proben sowie die Spektren der unbestrahlten und der mit UV-Licht bestrahlten in  $\text{CCl}_4$  gelösten Substanz in Abb. 98 dargestellt. Die Veränderungen in den Spektren der mit UV-Licht bestrahlten Proben können in den gleichen Spektralbereichen beobachtet werden. Im Gegensatz dazu wurden für in einer mit blauem Licht bestrahlten Lösung hergestellten Gap-Mode-SERS-Probe keine deutlichen Veränderungen der Struktur des Spektrums im Vergleich zu der in der unbestrahlten Lösung präparierten Probe festgestellt.

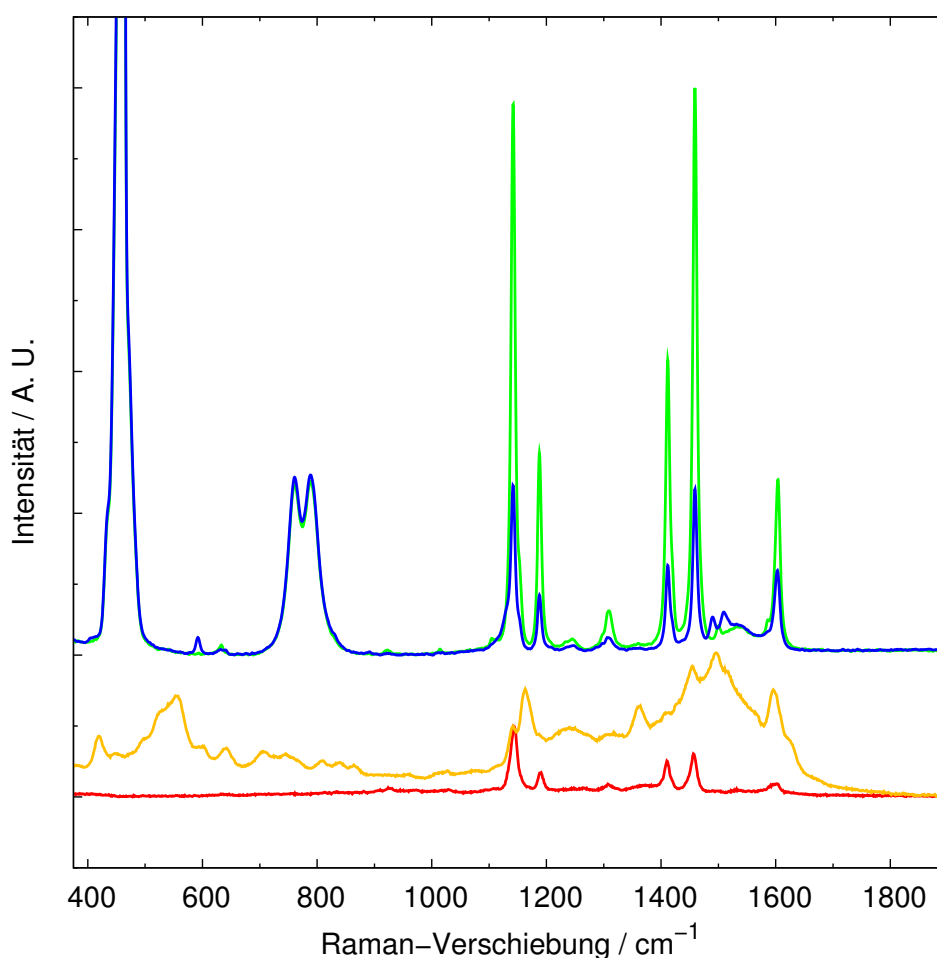


Abb. 98: Vergleich der Gap-Mode-SERS-Spektren von **6**-Monoschichten, die in nicht bestrahlten (rot) bzw. mit UV-Licht (365 nm) bestrahlten Lösungen (gelb) auf Arrandees präpariert wurden ( $\lambda_{\text{ex}} = 632.8$  nm,  $P_{\text{ex}} = 0.02$  mW) mit den entsprechenden Raman-Spektren von in  $\text{CCl}_4$  gelöstem **6** (70 mM, grün: unbestrahlt, blau: nach der Bestrahlung mit UV-Licht (30 min),  $\lambda_{\text{ex}} = 1064.0$  nm, Meßdauer: 120 min). Die Gap-Mode-SERS-Spektren wurden auf den Peak bei  $1142\text{ cm}^{-1}$  normiert, für die Raman-Spektren der gelösten Substanz sind relative Intensitäten angegeben.

$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$I_{\text{rel}}$	Zuordnung
379	0.685	16a ( $a_2$ ), 20a ( $a_1$ )
420	0.918	16a ( $a_2$ ), 16b ( $b_1$ ), 20a ( $a_1$ )
448	0.780	16a ( $a_2$ ), 16b ( $b_1$ ), 20a ( $a_1$ )
500	0.901	16b ( $b_1$ ), 20a ( $a_1$ )
553	1.244	16b ( $b_1$ ), 20a ( $a_1$ )
600	0.838	
642	0.822	6b, 7b ( $b_2$ )
707	0.795	4, 11 ( $b_1$ )
745	0.778	6a ( $a_1$ )
809	0.720	6a ( $a_1$ ), 10a ( $a_2$ ), 17b ( $b_1$ )
840	0.706	10a ( $a_2$ ), 17b ( $b_1$ )
864	0.686	17b ( $b_1$ )
961	0.611	5 ( $b_1$ ), 17a ( $a_2$ )
1028	0.640	19a ( $a_1$ )
1070	0.641	1, 12 ( $a_1$ )
1142	1.000	9a ( $a_1$ )
1163	1.299	14 ( $b_2$ )
1239	0.988	14 ( $b_2$ )
1317	0.949	14, 15 ( $b_2$ )
1364	1.163	
1409	1.106	19b ( $b_2$ )
1455	1.485	19b ( $b_2$ )
1496	1.591	19a ( $a_1$ )
1596	1.293	8a, 9a ( $a_1$ )

Tab. 15: Zuordnung der Spektrallinien in dem Spektrum einer Gap-Mode-SERS-Probe einer Monoschicht, die in einer mit UV-Licht bestrahlten **6**-Lösung präpariert wurde, auf einem Arrandee bzgl. der Normalschwingungen der Benzolgruppen ( $\lambda_{\text{ex}} = 632.8 \text{ nm}$ ).

Die Intensitäten der Spektrallinien der in den unterschiedlichen Lösungen hergestellten Proben können aus experimentellen Gründen nicht direkt miteinander verglichen werden. Allerdings sind die Intensitäten in dem Spektrum der in der mit UV-Licht bestrahlten Lösung präparierten Probe geringer als für die in einer unbestrahlten Lösung präparierten Probe. Dieses deutet ebenfalls darauf hin, daß in dem Fall der in der mit UV-Licht bestrahlten Lösung hergestellten Probe cis-konfigurierte **6**-Moleküle in der Monoschicht vorliegen. Insgesamt kann das für die in der mit UV-Licht bestrahlten Lösung präparierte Probe erhaltene Spektrum durch Überlagerung der Spektren von trans- und cis-konfiguriertem Azobenzol gut erklärt werden. Eine Zuordnung der Spektrallinien bzgl. der Schwingungen der Benzolgruppen ist in Tab. 15 dargestellt. Da die zusätzlichen Spektrallinien häufig nicht eindeutig bestimmten Symmetrieklassen zugeordnet werden können, ist es nicht möglich, Informationen bezüglich der Orientierung der Moleküle in der Monoschicht abzuleiten.

### 7.5.2 Gemischte Monoschichten

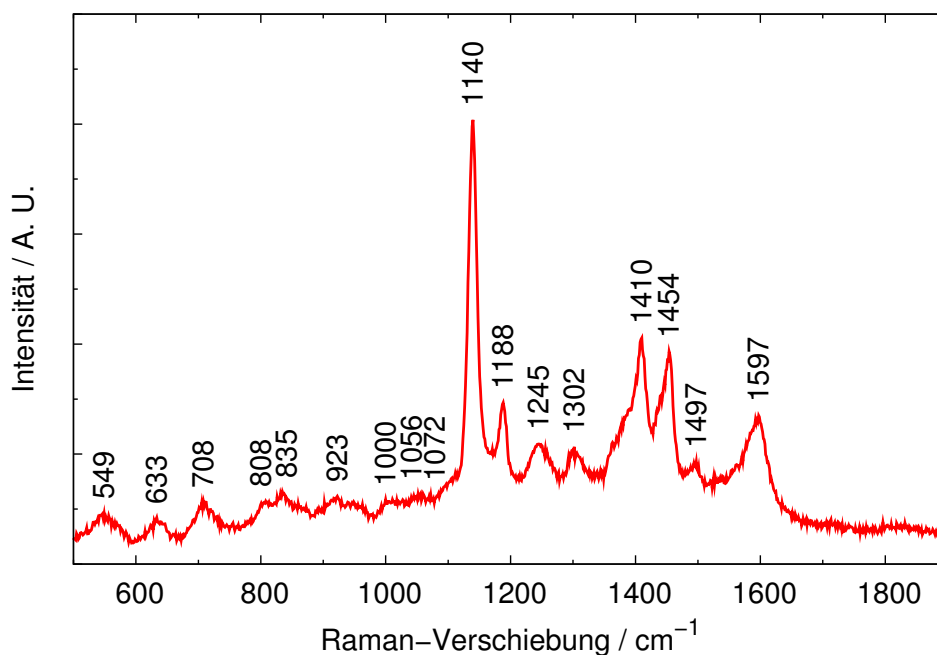


Abb. 99: Gap-Mode-SERS-Spektrum einer gemischten Monoschicht von **6** und *n*-Butanthiol (0.8 : 0.2 mM) auf einem Arrandee ( $\lambda_{\text{ex}} = 632.8 \text{ nm}$ ,  $P_{\text{ex}} = 0.02 \text{ mW}$ , Meßdauer: 10 min).

Für gemischte Monoschichten von **6** und *n*-Butanthiol, die in Lösungen mit Konzentrationen von 0.8 zu 0.2 mM präpariert wurden, werden ähnliche Gap-Mode-SERS-Spektren wie für reine **6**-Monoschichten erhalten (Abb. 99). In dem Spektrum der unbestrahlten Probe werden wesentlich höhere Intensitäten der Schwingungsbanden bei 549, 633, 808, 835, 1245 und 1497  $\text{cm}^{-1}$  als in dem entsprechenden Spektrum der reinen **6**-Monoschicht (Abb. 101) gefunden. Außerdem werden eine zusätzliche Spektrallinie bei 708  $\text{cm}^{-1}$  sowie zwei weitere bei ungefähr 1400  $\text{cm}^{-1}$  festgestellt. Die relativen Intensitäten der Banden bei 1188, 1410 und 1454  $\text{cm}^{-1}$  sind deutlich geringer als in dem Spektrum der reinen **6**-Monoschicht. Diese Unterschiede können eventuell durch eine größere Unordnung der Moleküle in der Monoschicht erklärt werden. Die Spektrallinie bei 1141  $\text{cm}^{-1}$  weist für die gemischte Monoschicht eine Intensität von 0.69 im Vergleich zu der reinen Monoschicht auf. Da die Mechanismen der Raman-Verstärkung an Oberflächen von inhomogener Natur sind (vgl. Abs. 3.5), können die Intensitäten nicht für eine Bestimmung des Bedeckungsgrades der **6**-Moleküle in den gemischten Monoschichten verwendet werden. Für Gap-Mode-SERS-Proben von gemischten Monoschichten, die in mit UV-Licht bestrahlten Lösungen präpariert wurden, werden Spektren beobachtet, die im Vergleich zu den Gap-Mode-SERS-Spektren der entsprechend hergestellten reinen Monoschichten nur relativ geringe Unterschiede aufweisen (Abb. 100).



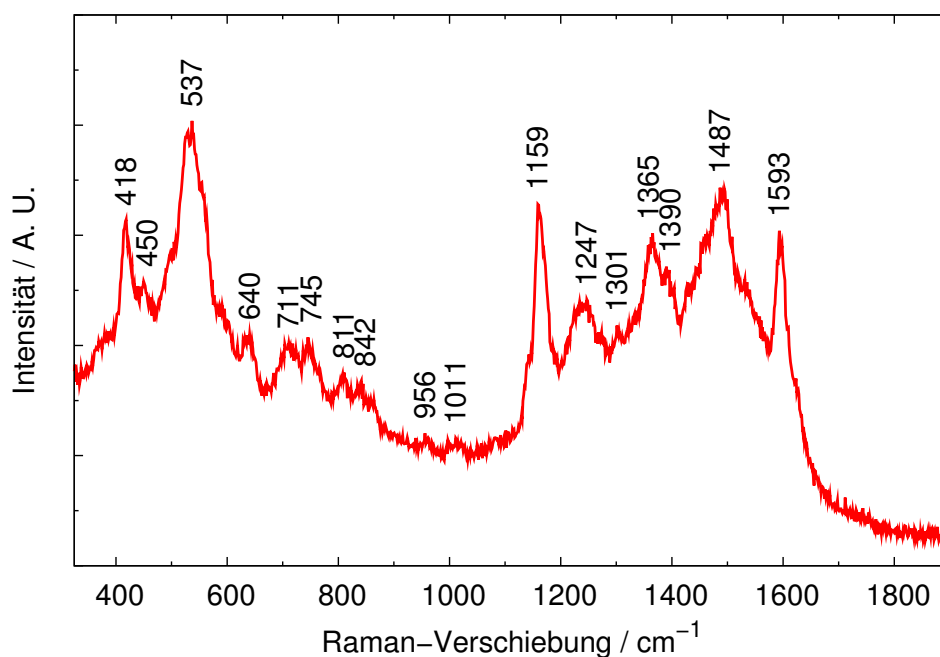


Abb. 100: Gap-Mode-SERS-Spektrum einer gemischten Monoschicht von **6** und *n*-Butanthiol (0.8 : 0.2 mM) auf einem Arrandee. Die Lösung, in der die Monoschicht präpariert wurde, wurde vor und während des Einlegens des Substrats mit UV-Licht bestrahlt ( $\lambda_{\text{ex}} = 632.8 \text{ nm}$ ,  $P_{\text{ex}} = 0.02 \text{ mW}$ , Meßdauer: 30 min).

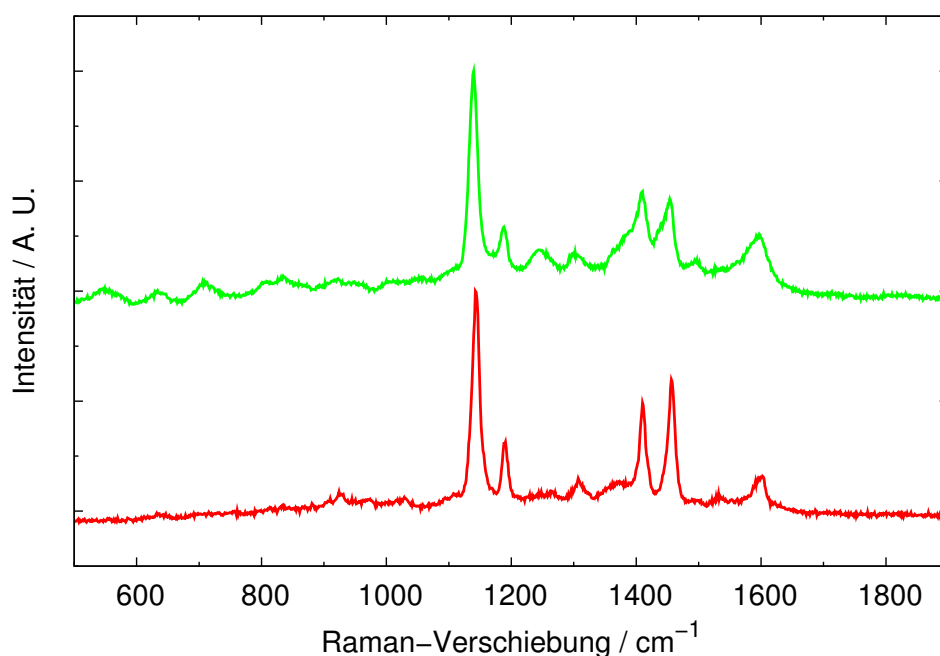


Abb. 101: Gap-Mode-SERS-Spektren einer reinen **6**-Monoschicht (rot) sowie einer gemischten Monoschicht von **6** und *n*-Butanthiol (0.8 : 0.2 mM) auf Arrandees (grün,  $\lambda_{\text{ex}} = 632.8 \text{ nm}$ ,  $P_{\text{ex}} = 0.02 \text{ mW}$ ). Die Spektren wurden auf den intensivsten Peak bei  $1141 \text{ cm}^{-1}$  normiert.

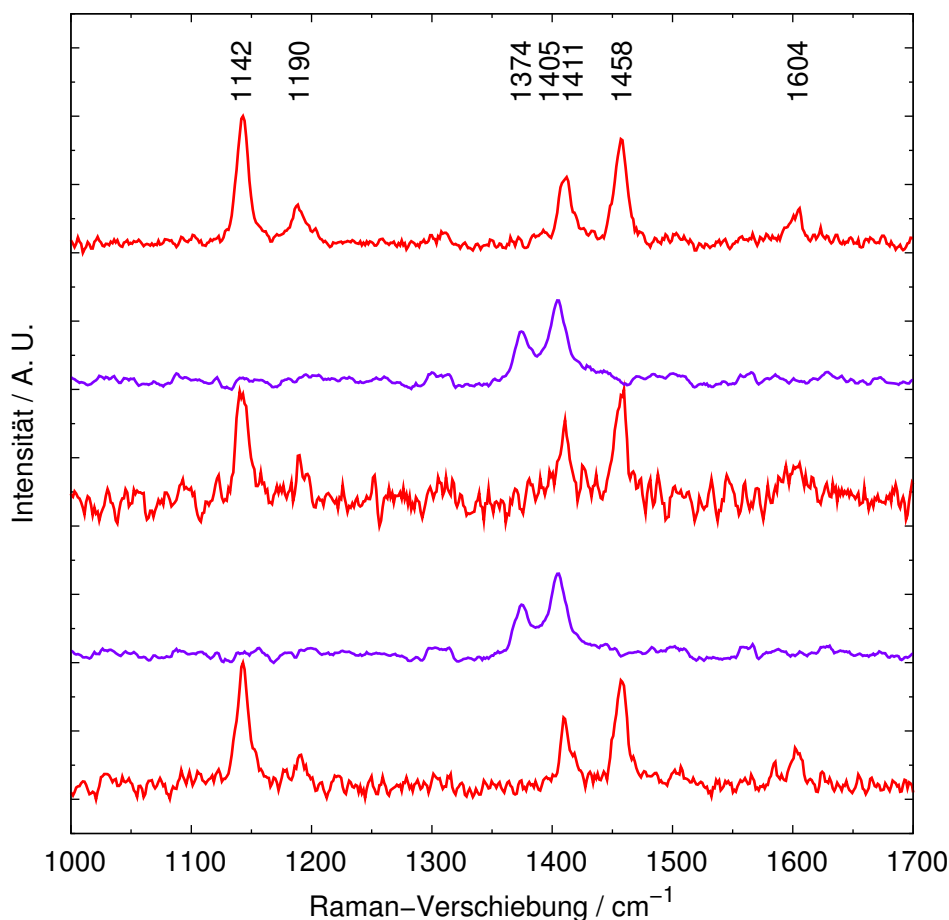


Abb. 102: Bestrahlungseffekte im Verlauf der Untersuchung einer Gap-Mode-SERS-Probe einer gemischten Monoschicht von **6** und *n*-Butanthiol (0.8 : 0.2 mM) auf einem dünnen rauhen Au-Film auf Glas (5 nm Au, 5 nm Ti, 0.12 – 0.17 mm Borosilikatglas,  $\lambda_{\text{ex}} = 632.8$  nm,  $P_{\text{ex}} = 0.02$  mW). Die Spektren wurden u. a. aus experimentellen Gründen willkürlich skaliert. Entsprechend des zeitlichen Verlaufs sind sie von unten nach oben dargestellt. Vor und während der Messung des zweiten und des vierten Spektrums wurde die Probe für fünf Minuten mit UV-Licht bestrahlt, im Anschluß an diese Messungen wurde die Bestrahlung ausgeschaltet und fünf Minuten gewartet.

Außerdem wurden verschiedene Proben von gemischten Monoschichten von **6** und *n*-Butanthiol im Verhältnis von 0.8 zu 0.2 mM sowie entsprechende Gap-Mode-SERS-Proben bezüglich photoinduzierter Prozesse im Verlauf von Raman-Messungen untersucht. Dabei konnten nur dann Veränderungen der Spektren festgestellt werden, wenn die Probe direkt und während der Messungen mit UV-Licht bestrahlt wurde. Aus experimentellen Gründen mußte die Probe so orientiert werden, daß der Laserstrahl durch sie hindurchtreten konnte und an der mit der Adsorbatschicht beschichteten Substratoberfläche reflektiert wurde. Daher stellen Arrandees sowie Au(111)-Facetten für diese Experimente ungeeignete Substrate dar. Allerdings erfüllen dünne, raue Au-Filme auf Glasoberflächen diese Anforderungen. In Abb. 102 ist ein derartiges Photobestrahlungs-

experiment dargestellt. Dabei wurde zunächst ein Raman-Spektrum einer derartigen Probe aufgezeichnet und diese anschließend mehrfach wechselnd entweder für fünf Minuten mit UV-Licht bestrahlt oder nicht bestrahlt und dann gegebenenfalls unter Bestrahlung weitere Messungen durchgeführt. Für die unbestrahlte Probe konnten nur die intensivsten Spektrallinien von **6** bei 1142, 1190, 1411, 1458 und 1604  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet werden. Da die Schwingungsbanden in den Spektren der Gap-Mode-SERS-Proben der gemischten Monoschichten auf diesen Substraten nur vergleichsweise geringe Intensitäten aufwiesen, waren relativ lange Meßzeiten notwendig. Weitere Spektrallinien, wie sie für Gap-Mode-SERS-Proben auf Arrandeos beobachtet wurden, konnten wegen des geringen Signal-Rausch-Verhältnisses nicht nachgewiesen werden. Bei der Bestrahlung mit UV-Licht verschwanden die meisten dieser Banden, so daß nur bei 1375 und 1405  $\text{cm}^{-1}$  Spektrallinien gefunden werden konnten. Für das anschließend für die unbestrahlte Probe bestimmte Spektrum wurde eine nahezu vollständige Regeneration des ursprünglichen Spektrums festgestellt.

$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Zuordnung
1142	9a ( $a_1$ )
1190	9a ( $a_1$ )
1411	19b ( $b_2$ )
1458	18b, 19b ( $b_2$ )
1604	8a ( $a_1$ ), 8b ( $b_2$ )
1375	19b ( $b_2$ )
1405	19b ( $b_2$ )

Tab. 16: Zuordnung der Spektrallinien für Gap-Mode-SERS-Spektren einer gemischten Monoschicht aus **6** und *n*-Butanthiol (0.8 : 0.2 mM) auf einem rauen Au-Film auf Glas bzgl. der Normalschwingungen der Benzolgruppen.

Eine Zuordnung der Spektrallinien kann Tab. 16 bzw. Tab. 54 im Anhang entnommen werden. Das Verschwinden der Spektrallinien bei 1142, 1190, 1411, 1458 und 1604  $\text{cm}^{-1}$  bei Bestrahlung mit UV-Licht ist in Übereinstimmung mit den Unterschieden, die in den berechneten bzw. den in [232] dargestellten Spektren des trans- und cis-Isomers von Azobenzol beobachtet wurden. In dem Spektrum des cis-konfigurierten Azobenzols [232] scheint eine Schwingungsbande bei ungefähr 1375  $\text{cm}^{-1}$  zu existieren. Außerdem wird in ihm eine relativ intensive Spektrallinie bei etwa 1425  $\text{cm}^{-1}$  gefunden. Insofern könnten die Unterschiede bei der Bestrahlung mit UV-Licht oder blauem Licht durch die trans-cis- bzw. cis-trans-Photoisomerisationsreaktionen der Azobenzolgruppen in der Monoschicht hervorgerufen werden. Auch die Beobachtung, daß das Spektrum der mit UV-Licht bestrahlten Probe nach dem Abschalten der Bestrahlung nicht stabil ist, was nicht den Ergebnissen der zykelvoltammetrischen Experimente (Abs. 7.3.1) bzw. der Oberflächenplasmonenresonanzmessungen (Abs. 7.4) entspricht, kann dadurch er-

klärt werden, daß die Raman-Streuung durch Strahlung mit einer Wellenlänge von  $\lambda_{\text{ex}} = 632.8 \text{ nm}$  angeregt wird, und diese die cis-trans-Rückisomerisation verursacht (vgl. Abs. 7.1). Allerdings kann nicht ausgeschlossen werden, daß die Veränderungen durch thermisch induzierte Effekte oder durch Störungen des Detektors durch die indirekte Bestrahlung mit UV-Licht hervorgerufen werden.

## 8 Monoschichten der übrigen azobenzolhaltigen Ether

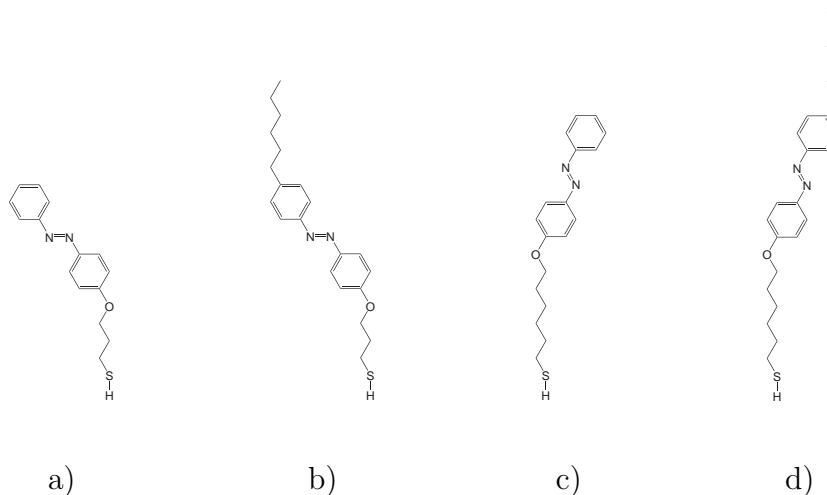


Abb. 103: a) trans-3-(4-(4-Phenylazo)phenoxy)propan-1-Thiol (**5**), b) trans-3-(4-(4-Hexylphenylazo)phenoxy)propan-1-Thiol (**6**), c) trans-6-(4-(4-Phenylazo)phenoxy)hexan-1-Thiol (**7**), d) trans-6-(4-(4-Hexylphenylazo)phenoxy)hexan-1-Thiol (**8**).

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der (photo)elektrochemischen und Raman-spektroskopischen Untersuchungen von Monoschichten der azobenzolhaltigen Ether 3-(4-(4-Phenylazo)phenoxy)propan-1-Thiol (**5**), 6-(4-(4-Phenylazo)phenoxy)hexan-1-Thiol (**7**) und 6-(4-(4-Hexylphenylazo)phenoxy)hexan-1-Thiol (**8**) auf Au(111)-Oberflächen, wie sie schon in dem vorherigen Abschnitt für 3-(4-(4-Hexylphenylazo)phenoxy)propan-1-Thiol (**6**) diskutiert wurden, dargestellt. **5** unterscheidet sich von **6** dadurch, daß es an der Azobenzolgruppe nicht mit einer Hexylkette substituiert ist. **7** und **8** sind zu **5** bzw. **6** analoge Verbindungen, allerdings weisen sie zwischen der Thiofunktionalität und der Ethergruppe eine Hexyl- anstelle einer Propylkette auf.

### 8.1 (Photo)elektrochemische Untersuchungen

#### 8.1.1 3-(4-(4-Phenylazo)phenoxy)propan-1-Thiol

##### 8.1.1.1 Reine Monoschichten

Reine **5**-Monoschichten auf einkristallinen Au(111)-Oberflächen wurden mittels zykovoltammetrischen Messungen in 0.1 M NaClO<sub>4</sub> und Britton-Robinson-Puffer bei einem pH-Wert von 5.05 untersucht. Wie auch für reine **6**-Monoschichten (Abs. 7.3.1) wurde dabei in dem ersten Potentialzyklus ein Paar von Redoxpeaks beobachtet, welche in den folgenden Potentialzyklen nicht mehr nachgewiesen werden konnten. Die Potentiale, Ladungsdichten und Halbwertsbreiten dieser Redoxpeaks sind in Tab. 17 dargestellt. Sie entsprechen im wesentlichen den für **6**-Monoschichten gefundenen Werten.

$E_{pc} / \text{mV}$	$-396 \pm 4$
$E_{pa} / \text{mV}$	$354 \pm 1$
$\sigma_{pc} / \mu\text{C}/\text{cm}^2$	$67.1 \pm 11.7$
$\sigma_{pa} / \mu\text{C}/\text{cm}^2$	$48.3 \pm 1.1$
$\Delta E_{pc, 1/2} / \text{mV}$	$110 \pm 21$
$\Delta E_{pa, 1/2} / \text{mV}$	$63 \pm 7$
$C_d / \mu\text{F}/\text{cm}^2$	$4.5 \pm 1$

Tab. 17: Ergebnisse der zykelvoltammetrischen Untersuchungen von **5**-Monoschichten auf Au(111)-Oberflächen in 0.1 M NaClO<sub>4</sub> und Britton-Robinson-Puffer (pH = 5.05) bei einer Meßgeschwindigkeit von 20 mV/s.

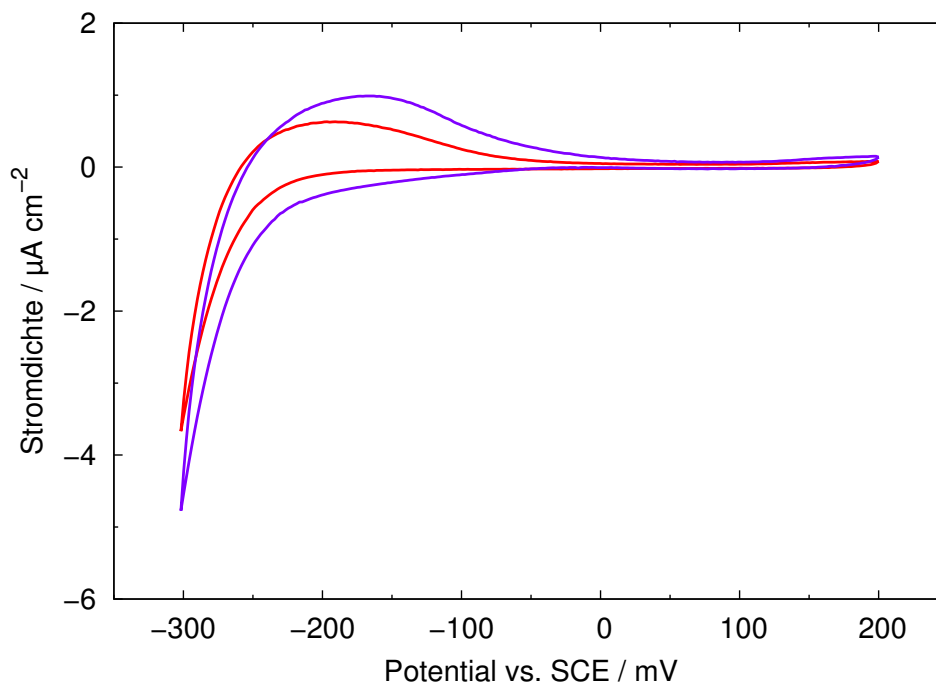


Abb. 104: Zykelvoltammogramme einer **5**-Monoschicht auf einer Au(111)-Oberfläche in 0.1 M NaClO<sub>4</sub> und Britton-Robinson-Puffer (pH = 5.05) bei einer Meßgeschwindigkeit von 20 mV/s (rot: unbeleuchtet, violett: nach 5 min UV-Bestrahlung).

Allerdings konnte bei Messungen, die in einem Potentialbereich erfolgten, der nur teilweise in den kathodischen Peak hineinreicht, ein zusätzlicher anodischer Peak bei  $-185 \pm 0$  mV beobachtet werden (Abb. 104). Dieses Verhalten unterscheidet sich deutlich von dem reiner **6**-Monoschichten und ähnelt dem von gemischten Monoschichten von **6** und kurzkettigen *n*-Alkylthiolen (Abs. 7.3.2). Ursache dafür ist vermutlich, daß **5**-Moleküle im Gegensatz zu **6**-Molekülen keine Hexylkette an der Azobenzolgruppe besitzen, weshalb die Azobenzolgruppen in den Monoschichten elektrochemisch leichter zugänglich sein sollten. Das Potential des anodischen Peaks ist negativer als bei gemischten Monoschichten von **6** und *n*-Alkylthiolen, was auf eine größere Reversibilität der Redoxreaktionen hindeutet. Die Ladungsdichte des anodischen Peaks beträgt  $4.27 \pm 0.01 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Sie ist erwartungsgemäß deutlich größer als für gemischte Monoschichten von **6** und *n*-Alkylthiolen. Wie auch für diese wurde im Verlauf der Messungen eine geringfügige Abnahme der Ladungsdichte des anodischen Peaks festgestellt. Durch Verwendung der Laviron-Theorie (s. a. Abs. 5.4.1) wurde ein Wert von  $(1 - \alpha)z = 1.37$  bestimmt, was darauf hindeutet, das es sich bei diesem Prozeß um einen Zwei-Elektronen-Transfer handelt. Unter dieser Voraussetzung ergibt sich aus der Ladungsdichte des anodischen Peaks ein Bedeckungsgrad von  $(2.51 \pm 0.06) \cdot 10^{-10} \text{ mol}/\text{cm}^2$  (bzw.  $66.3 \pm 1.5 \text{ \AA}^2$  pro Molekül). Dieser ist nahezu doppelt so groß wie der in [147] gefundene Wert für Monoschichten dieser Substanz auf polykristallinen Au-Oberflächen in 0.1 M NaClO<sub>4</sub> und Britton-Robinson-Puffer bei einem pH-Wert von 5.0 ( $1.29 \cdot 10^{-10} \text{ mol}/\text{cm}^2$ ). Außerdem wurden in jener Untersuchung keine irreversiblen elektrochemischen Reaktionen festgestellt. Die Doppelschichtkapazität wurde bei Potentialen oberhalb der Redoxpeaks bestimmt (typischerweise zwischen 125 und 175 mV) und ist mit  $4.5 \pm 1.1 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  geringer als die von **6**-Monoschichten in 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Abs. 7.3.1), aber größer als die von gemischten Monoschichten von **6** und *n*-Alkylthiolen (Abs. 7.3.2).

Auch für reine **5**-Monoschichten wurden photoinduzierte Veränderungen der elektrochemischen Reaktivität beobachtet, welche denen für gemischte Monoschichten von **6** und kurzkettigen *n*-Alkylthiolen ähneln. In dem in Abb. 105 dargestellten Experiment wurden mehrere Zyklovoltammogramme mit jeweils zwei Potentialzyklen aufgezeichnet. Dabei wurde die Probe abwechselnd entweder für 5 min mit UV-Licht (365 nm) bestrahlt oder nicht bestrahlt. Die Probe wurde gegebenenfalls auch während der Messungen mit UV-Licht bestrahlt. Bei der Bestrahlung mit UV-Licht wurde eine Verschiebung der Redoxpeaks zu positiveren Potentialen festgestellt, welche für den anodischen Peak  $37.7 \pm 0.0$  mV betrug. Außerdem wurde eine deutliche Vergrößerung der Ladungsdichte des anodischen Peaks gefunden. Zu Beginn des Experiments ergab sich eine Ladungsdichte von  $4.26 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , für die bei der Bestrahlung mit UV-Licht eine Zunahme um  $5.46 \pm 0.04 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  bzw. um einen Faktor von  $2.68 \pm 0.04$  beobachtet wurde. In den nach UV-Bestrahlung durchgeführten Messungen wurde im wesentlichen eine Regeneration der elektrochemischen Reaktivität der unbestrahlten Probe nachgewiesen. Das Potential des anodischen Peaks verschob sich dabei um  $-35.7 \pm 5.6$  mV.

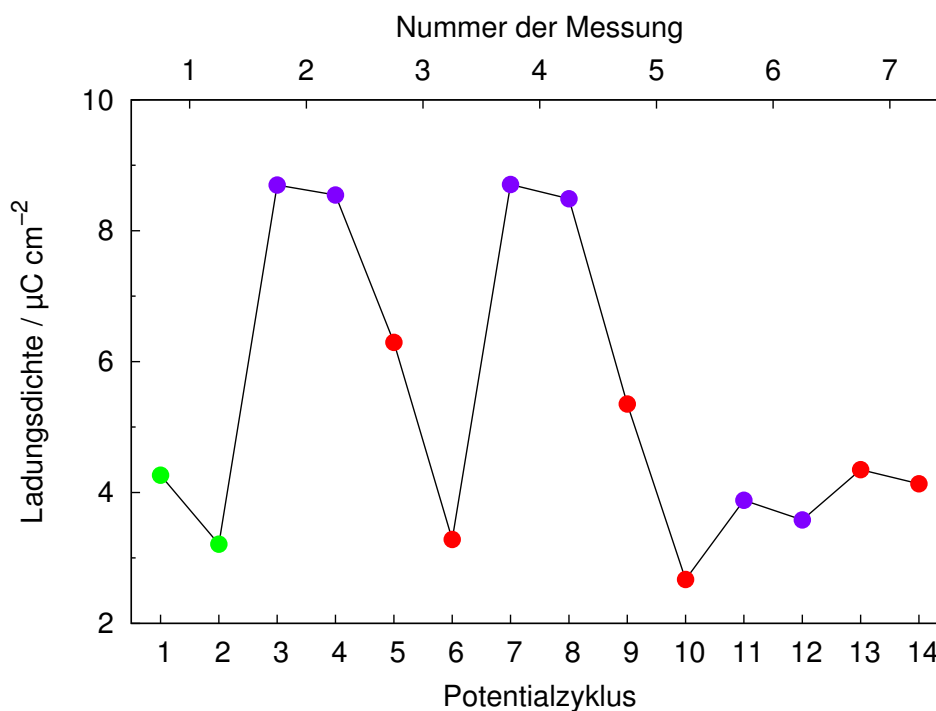


Abb. 105: Veränderung der Ladungsdichte des anodischen Peaks für eine **5**-Monoschicht auf einer Au(111)-Oberfläche in 0.1 M NaClO<sub>4</sub> und Britton-Robinson-Puffer (pH = 5.05) bei einer Meßgeschwindigkeit von 20 mV/s. Vor jeder zykelvoltammetrischen Messung wurde die Probe für 5 min entweder mit UV-Licht (365 nm) bestrahlt oder nicht bestrahlt. Die Bestrahlung der Probe erfolgte gegebenenfalls auch während der Messungen (grün: anfänglicher Zustand, violett: mit UV-Licht bestrahlte Probe, rot: unbestrahlte Probe). Bei dem 11. und 12. Potentialzyklus wurde eine Blende zwischen der Lichtquelle und der Probe angebracht.

Daneben trat in den ersten Potentialzyklen eine deutliche Hysterese der Ladungsdichte auf. Die Veränderung der Ladungsdichte betrug in den ersten Potentialzyklen nach UV-Bestrahlung  $-2.69 \pm 0.63 \mu\text{C/cm}^2$  (ein Faktor von  $1.47 \pm 0.16$ ) und in den zweiten Potentialzyklen  $-5.54 \pm 0.39 \mu\text{C/cm}^2$  (ein Faktor von  $2.89 \pm 0.41$ ). Die Veränderungen bei UV-Bestrahlung werden durch die trans-cis-Photoisomerisation der Azobenzolgruppen in der Monoschicht verursacht und in den Redoxreaktionen über einen protonierten Zustand nahezu vollständig rückgängig gemacht. Durch Vergleich der Veränderung der Ladungsdichte des anodischen Peaks mit der bei den Messungen im größeren Potentialbereich im ersten Meßzyklus bestimmten Ladungsdichte des anodischen Peaks ergibt sich, daß bei der Bestrahlung mit UV-Licht mindestens  $0.11 \pm 0.00$  der **5**-Moleküle in den Monoschichten trans-cis-Photoisomerisation eingehen. Da diese Messungen allerdings nur teilweise in den kathodischen Peak hinein erfolgten, ist anzunehmen, daß der tatsächliche Anteil deutlich größer ist.



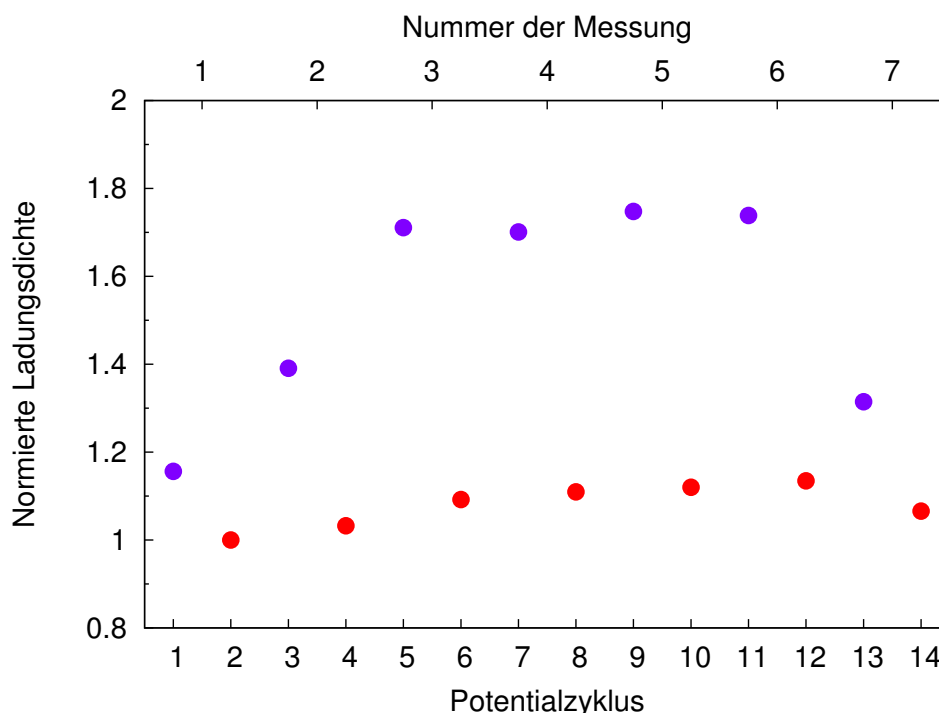


Abb. 106: Untersuchung der Kinetik der trans-cis-Photoisomerisationsreaktion einer **5**-Monoschicht auf einer Au(111)-Oberfläche in 0.1 M NaClO<sub>4</sub> und Britton-Robinson-Puffer (pH = 5.05) bei einer Meßgeschwindigkeit von 20 mV/s. Die im Verlauf der Messungen in den ersten Potentialzyklen bestimmten normierten Ladungsdichten sind violett und die in den zweiten Potentialzyklen erhaltenen Werte sind rot gekennzeichnet. Die Bestrahlungsdauer mit UV-Licht (365 nm) betrug von der 1. bis zur 7. Messung 1, 10, 30, 60, 300, 600 bzw. 3 s.

Die Kinetik der trans-cis- und der cis-trans-Isomerisationsreaktionen wurde in zykelvoltammetrischen Experimenten untersucht, wie sie schon für gemischte Monoschichten von **6** und *n*-Butanthiol diskutiert wurden. In Abb. 106 sind die für unterschiedliche Bestrahlungsdauern mit UV-Licht beobachteten Veränderungen der Ladungsdichten in den ersten und zweiten Potentialzyklen dargestellt. Qualitativ wurden sehr ähnliche Ergebnisse wie für gemischte Monoschichten von **6** und *n*-Butanthiol erhalten. Die trans-cis-Photoisomerisation erfolgte in einer Reaktion 1. Ordnung mit einer Relaxationszeit von  $11.0 \pm 2.6$  s (Abb. 107). Mit dem aus der Ladungsdichte des anodischen Peaks bestimmten Bedeckungsgrad und der Relaxationszeit ergibt sich bei der angegebenen Beleuchtungsstärke unter der Annahme, daß sämtliche Azobenzolfunktionalitäten in den Monoschichten die trans-cis-Isomerisation eingehen, sowie unter Vernachlässigung der Rückisomerisation eine Quanteneffizienz für diesen Prozeß von  $(0.95 \pm 0.52) \cdot 10^{-3}$ . Diese ist vergleichbar mit der für gemischte Monoschichten von **6** und *n*-Butanthiol. Wiederum konnten für unterschiedliche Wartezeiten nach UV-Bestrahlung keine eindeutigen Veränderungen festgestellt werden, was bedeutet, daß die Azobenzolgruppen in den Monoschichten unter den experimentellen Bedingungen für mindestens 10 min stabil

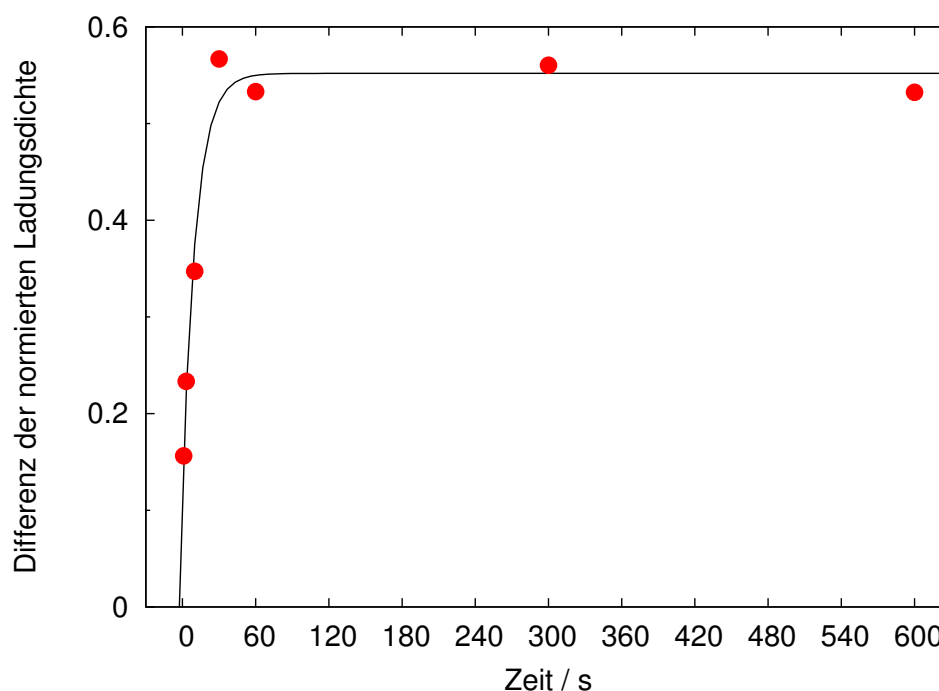


Abb. 107: Änderung der Differenz der normierten Ladungsdichte des anodischen Peaks für **5**-Monoschichten auf einer Au(111)-Oberfläche in 0.1 M NaClO<sub>4</sub> und Britton-Robinson-Puffer (pH = 5.05) bei einer Meßgeschwindigkeit von 20 mV/s in Abhängigkeit von der Dauer der Bestrahlung mit UV-Licht.

gegenüber der durch thermische Relaxation bewirkten cis-trans-Isomerisation sind.

#### 8.1.1.2 Gemischte Monoschichten

Das elektrochemische Verhalten von gemischten Monoschichten von **5** und *n*-Butanthiol im Verhältnis von 0.8 zu 0.2 mM auf einkristallinen Au(111)-Oberflächen wurde in 0.1 M NaClO<sub>4</sub> und Britton-Robinson-Puffer bei einem pH-Wert von 5.05 untersucht. Es ähnelt dem von reinen **5**-Monoschichten (Abs. 8.1.1.1). Bei Messungen, die in einem Potentialbereich durchgeführt wurden, der nur teilweise in den kathodischen Peak hineinreicht, wurde ein anodischer Peak bei  $-175$  mV festgestellt. Die Ladungsdichte des Peaks betrug  $0.31 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  und ist somit um einen Faktor von  $0.06 \pm 0.02$  geringer als für reine **5**-Monoschichten. Bei der Bestrahlung der Probe mit UV-Licht (365 nm, 5 min) wurde eine Verschiebung des anodischen Peaks zu um  $24.5 \pm 3.0$  mV positiveren Potentialen sowie eine Vergrößerung der Ladungsdichte um  $0.33 \pm 0.13 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  (ein Faktor von  $1.86 \pm 0.45$ ) beobachtet. Nach dem Abschalten der UV-Bestrahlung wurde die elektrochemische Reaktivität der ursprünglichen, unbestrahlten Probe im wesentlichen wiederhergestellt. Das Potential des anodischen Peaks wurde dabei um  $-17.2 \pm 3.0$  mV verschoben. Daneben ergab sich im ersten Potentialzyklus eine Verringerung der Ladungsdichte um  $0.31 \pm 0.04 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  (ein Faktor von  $1.64 \pm 0.03$ ) und im zweiten Poten-

tialzyklus eine um  $0.36 \pm 0.05 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  (ein Faktor von  $1.85 \pm 0.07$ ). Die photoinduzierten Veränderungen entsprechen weitgehend denen, die für reine **5**-Monoschichten beobachtet wurden. Auch für die gemischten Monoschichten wurden Untersuchungen der Kinetik der trans-cis- und der cis-trans-Isomerisationsreaktionen durchgeführt. Für die trans-cis-Isomerisation wurde eine Kinetik 1. Ordnung mit einer Relaxationszeit von  $19.5 \pm 18.2$  s gefunden. Die Relaxationszeit ist nahezu identisch mit denen für reine **5**-Monoschichten bzw. gemischte Monoschichten von **6** und *n*-Butanthiol (Abs. 7.3.2). Unter den gleichen Annahmen wie bei den Untersuchungen der reinen Monoschichten konnte eine Quanteneffizienz für die trans-cis-Isomerisation von  $(19 \pm 24) \cdot 10^{-6}$  abgeschätzt werden. Wiederum konnte die cis-trans-Isomerisation durch thermische Relaxation für Meßdauern von bis zu 10 min nicht nachgewiesen werden. Die Doppelschichtkapazität wurde typischerweise zwischen 125 und 175 mV bestimmt und beträgt  $4.2 \pm 0.7 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ . Sie ist identisch mit der von reinen **5**-Monoschichten.

### 8.1.2 6-(4-(4-Phenylazo)phenoxy)hexan-1-Thiol

#### 8.1.2.1 Reine Monoschichten

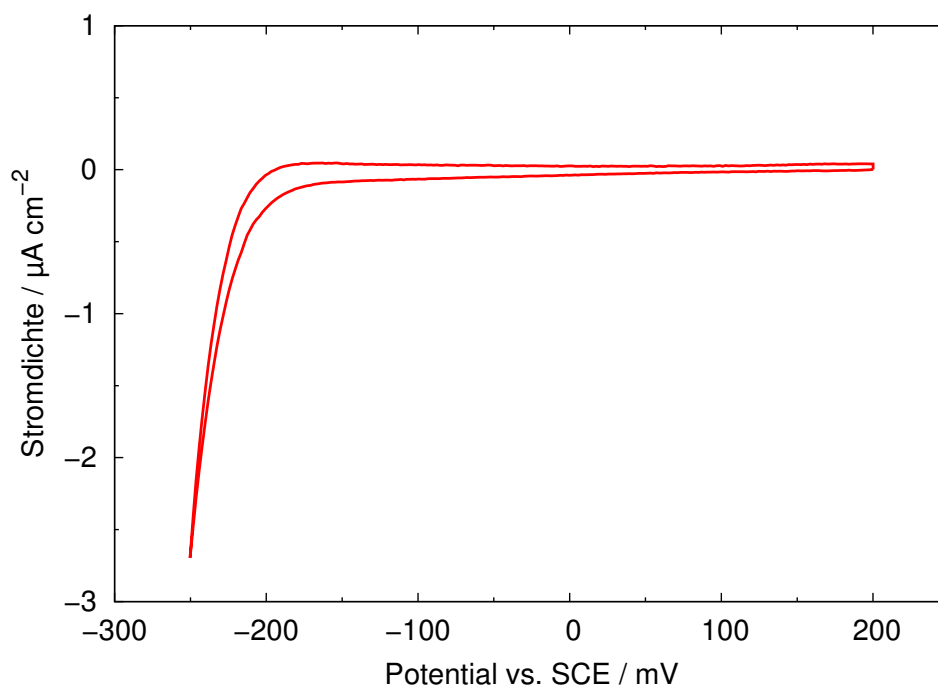


Abb. 108: Zyklisches Voltammogramm einer **7**-Monoschicht auf einer Au(111)-Oberfläche in 0.1 M NaClO<sub>4</sub> und Britton-Robinson-Puffer (pH = 5.03) bei einer Meßgeschwindigkeit von 20 mV/s.

Für **7**-Monoschichten auf einkristallinen Au(111)-Oberflächen in 0.1 M NaClO<sub>4</sub> und Britton-Robinson-Puffer bei einem pH-Wert von 5.03 wurden wie für **5**- und **6**-Monoschichten (Abs. 8.1.1.1, 8.1.1.2, 7.3.1 sowie 7.3.2) in dem ersten Potentialzyklus ein

kathodischer Peak bei  $-571 \pm 15$  mV sowie ein anodischer Peak bei  $341 \pm 2$  mV (bei einer Meßgeschwindigkeit von 20 mV/s) beobachtet, die in den folgenden Potentialzyklen nicht mehr auftraten. Der kathodische Peak wurde teilweise durch die Reduktion des Lösungsmittels überdeckt. Als Ladungsdichte des anodischen Peaks wurde  $9.6 \pm 2.4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  bestimmt. Seine Halbwertsbreite betrug  $77 \pm 14$  mV. Bei Messungen in einem Potentialbereich, der teilweise in den kathodischen Peak hineinreicht, konnten nur Ströme, die durch die Umladung der elektrochemischen Doppelschicht verursacht werden, festgestellt werden (Abb. 108). Unter der Annahme eines Zwei-Elektronen-Transferprozesses ergibt sich aus der Ladungsdichte des anodischen Peaks ein Bedeckungsgrad von  $(0.50 \pm 0.12) \cdot 10^{-10} \text{ mol}/\text{cm}^2$ . In einer Untersuchung von Monoschichten dieser Substanz auf polykristallinen Au-Oberflächen in 0.1 M NaClO<sub>4</sub> und Britton-Robinson-Puffer bei einem pH-Wert von 5.0 wurde ein Bedeckungsgrad von  $(1.72 \pm 0.06) \cdot 10^{-10} \text{ mol}/\text{cm}^2$  gefunden [147]. Außerdem wurden dort unter Verwendung der Laviron-Theorie (s. a. Abs. 5.4.1) Elektronentransferkoeffizienten von  $\alpha = 0.74$  bzw.  $(1 - \alpha) = 0.98$  sowie Geschwindigkeitskonstanten des Elektronentransfers von  $1.26 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  erhalten. Die mittlere Doppelschichtkapazität wurde typischerweise zwischen 125 und 175 mV bestimmt und beträgt  $3.9 \pm 2.9 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ . Sie entspricht somit der von 5-Monoschichten. Bei den Untersuchungen dieser Monoschichten konnten keine eindeutigen Bestrahlungseffekte nachgewiesen werden.

#### 8.1.2.2 Gemischte Monoschichten

Bei den Untersuchungen von gemischten Monoschichten von **7** mit *n*-Butanthiol bzw. *n*-Hexanthiol in einem Verhältnis von 0.8 zu 0.2 mM auf einkristallinen Au(111)-Oberflächen in 0.1 M NaClO<sub>4</sub> und Britton-Robinson-Puffer bei einem pH-Wert von 5.03, die in einem Potentialbereich erfolgten, der teilweise in den kathodischen Peak hineinreicht, wurde wie für reine Monoschichten von **5** und gemischte Monoschichten von **5** bzw. **6** mit *n*-Alkylthiolen (Abs. 8.1.1.1, 8.1.1.2 und 7.3.2) ein anodischer Peak beobachtet. Die Potentiale und Ladungsdichten des Peaks sowie die Doppelschichtkapazitäten der Monoschichten sind in Tab. 18 dargestellt. Für beide Arten von Monoschichten werden ähnliche Potentiale und Ladungsdichten des anodischen Peaks bestimmt. Auch die Doppelschichtkapazitäten sind nahezu identisch und entsprechen der von reinen 7-Monoschichten (Abs. 8.1.2.1).

Wie für reine Monoschichten von **5** und gemischte Monoschichten von **5** bzw. **6** mit kurzkettigen *n*-Alkylthiolen wurden bei der Bestrahlung der Proben mit UV-Licht bzw. nach der Beendigung der UV-Bestrahlung deutliche Verschiebungen der Redoxpeaks sowie Veränderungen der Ladungsdichte des anodischen Peaks beobachtet, die durch die trans-cis- bzw. cis-trans-Isomerisation der Azobenzolgruppen in den Monoschichten verursacht werden (Tab. 18). Diese Veränderungen sind für beide Arten von Monoschichten vergleichbar und ähneln außerdem denen für gemischte Monoschichten von **5** bzw. **6**.

	<i>n</i> -Butanthiol	<i>n</i> -Hexanthiol
$E_{p_a}$ / mV	−175	−169 ± 42
$\sigma_{p_a}$ / $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	1.90	1.53 ± 1.05
$C_d$ / $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ (zwischen 125 und 175 mV)	2.1 ± 0.3	3.3 ± 1.3

	<i>n</i> -Butanthiol	<i>n</i> -Hexanthiol
$\Delta E_{p_a}$ / mV (aus → UV)	36.7 ± 1.4	47.1 ± 20.0
$\Delta E_{p_a}$ / mV (UV → aus)	−26.8 ± 4.2	−19.8 ± 11.9
$\Delta \sigma_{p_a}$ / $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (aus → UV)	1.64 ± 0.30	2.52 ± 1.11
$\Delta_n \sigma_{p_a}$ <sup>14</sup> (aus → UV)	2.52 ± 0.12	3.41 ± 1.19
$\Delta \sigma_{p_a}$ / $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (UV → aus, 1. Zyklus)	−0.34 ± 0.24	−1.55 ± 0.35
$\Delta_n \sigma_{p_a}$ (UV → aus, 1. Zyklus)	1.13 ± 0.08	1.97 ± 0.91
$\Delta \sigma_{p_a}$ / $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (UV → aus, 2. Zyklus)	−1.68 ± 0.51	−2.17 ± 0.77
$\Delta_n \sigma_{p_a}$ (UV → aus, 2. Zyklus)	2.59 ± 0.37	2.47 ± 1.05

Tab. 18: Ergebnisse der zykl voltammometrischen Untersuchungen von gemischten Monoschichten von **7** und *n*-Butanthiol bzw. *n*-Hexanthiol (0.8 : 0.2 mM) auf Au(111)-Oberflächen in 0.1 M NaClO<sub>4</sub> und Britton-Robinson-Puffer (pH = 5.05) bei einer Meßgeschwindigkeit von 20 mV/s.

### 8.1.3 6-(4-(4-Hexylphenylazo)phenoxy)hexan-1-Thiol

#### 8.1.3.1 Reine Monoschichten

Das elektrochemische Verhalten von reinen **8**-Monoschichten auf einkristallinen Au(111)-Oberflächen in 0.1 M NaClO<sub>4</sub> und Britton-Robinson-Puffer bei einem pH-Wert von 5.05 ähnelt dem von reinen **6**- und **7**-Monoschichten (Abs. 7.3.1 bzw. 8.1.2.1), d. h. es wird im ersten Potentialzyklus ein Paar von Redoxpeaks bei  $-560 \pm 6$  bzw.  $339 \pm 6$  mV (bei einer Meßgeschwindigkeit von 20 mV/s) beobachtet. Der kathodische Peak wird zum Teil durch die reduktive Zersetzung des Lösungsmittels überlagert. Die Ladungsdichte des anodischen Peaks beträgt  $16.0 \pm 0.6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  und seine Halbwertsbreite  $74 \pm 7$  mV. Bei Messungen, die in einem Potentialbereich erfolgten, der teilweise in den kathodischen Peak hineinreicht, konnten nur Ströme, die durch die Umladung der elektrochemischen Doppelschicht verursacht werden, beobachtet werden. Die Doppelschichtkapazität von **8**-Monoschichten wurde typischerweise bei Potentialen zwischen 125 und 175 mV be-

<sup>14</sup>Die normierte Differenz der Ladungsdichte des anodischen Peaks beträgt für die trans-cis-Photoisomerisation  $\Delta_n \sigma_{p_a} = (\sigma_{p_a, i+1} - \sigma_{p_a, i}) / \sigma_{p_a, i}$  und für die elektrochemische cis-trans-Isomerisation  $\Delta_n \sigma_{p_a} = (\sigma_{p_a, i+1} - \sigma_{p_a, i}) / \sigma_{p_a, i+1}$ .

stimmt und beträgt  $11.8 \pm 3.4 \text{ } \mu\text{F}/\text{cm}^2$ . Sie ist vergleichbar mit der von reinen **6**-Monoschichten in 0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Abs. 7.3.1) und deutlich größer als die von reinen **5**- oder **7**-Monoschichten (Abs. 8.1.1.1 bzw. 8.1.2.1). Auch bei den Untersuchungen dieser Monoschichten konnten keine eindeutigen Bestrahlungseffekte festgestellt werden.

### 8.1.3.2 Gemischte Monoschichten

	<i>n</i> -Butanthiol	<i>n</i> -Hexanthiol
$E_{pa} / \text{mV}$	-175	$-179 \pm 3$
$\sigma_{pa} / \mu\text{C}/\text{cm}^2$	$1.06 \pm 0.00$	$0.52 \pm 0.23$
$C_d / \mu\text{F}/\text{cm}^2$ (zwischen 125 und 175 mV)	$6.2 \pm 2.8$	$7.6 \pm 2.3$

	<i>n</i> -Butanthiol	<i>n</i> -Hexanthiol
$\Delta E_{pa} / \text{mV}$ (aus $\rightarrow$ UV)	$38.7 \pm 1.4$	$7.9 \pm 0.0$
$\Delta E_{pa} / \text{mV}$ (UV $\rightarrow$ aus)	$-48.8 \pm 9.7$	$-7.9 \pm 2.8$
$\Delta \sigma_{pa} / \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (aus $\rightarrow$ UV)	$1.67 \pm 0.71$	$0.58 \pm 0.28$
$\Delta_n \sigma_{pa}$ (aus $\rightarrow$ UV)	$3.55 \pm 1.03$	$5.50 \pm 0.57$
$\Delta \sigma_{pa} / \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (UV $\rightarrow$ aus, 1. Zyklus)	$-1.30 \pm 0.32$	$-0.37 \pm 0.24$
$\Delta_n \sigma_{pa}$ (UV $\rightarrow$ aus, 1. Zyklus)	$2.46 \pm 0.33$	$3.64 \pm 2.28$
$\Delta \sigma_{pa} / \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (UV $\rightarrow$ aus, 2. Zyklus)	$-1.55 \pm 0.40$	$-0.42 \pm 0.22$
$\Delta_n \sigma_{pa}$ (UV $\rightarrow$ aus, 2. Zyklus)	$3.47 \pm 0.82$	$5.02 \pm 2.87$

Tab. 19: Ergebnisse der zykelvoltammetrischen Untersuchungen von gemischten Monoschichten von **8** und *n*-Butanthiol bzw. *n*-Hexanthiol (0.8 : 0.2 mM) auf Au(111)-Oberflächen in 0.1 M  $\text{NaClO}_4$  und Britton-Robinson-Puffer (pH = 5.05) bei einer Meßgeschwindigkeit von 20 mV/s.

Gemischte Monoschichten von **8** mit *n*-Butanthiol bzw. *n*-Hexanthiol auf einkristallinen Au(111)-Oberflächen wurden in 0.1 M  $\text{NaClO}_4$  und Britton-Robinson-Puffer bei einem pH-Wert von 5.05 untersucht. Beide Arten von Monoschichten weisen ein ähnliches Verhalten wie reine **8**-Monoschichten (Abs. 8.1.3.1) auf, d. h. in einem Meßbereich, der teilweise in den kathodischen Peak hineinreicht, konnten nur Ströme beobachtet werden, die durch die Umladung der elektrochemischen Doppelschicht verursacht werden. Die Doppelschichtkapazitäten (Tab. 19) sind für beide Arten von Monoschichten nahezu identisch und vergleichbar mit der für reine **8**-Monoschichten.

Bei der Bestrahlung der Probe mit UV-Licht entsteht in dem untersuchten Potentialbereich ein anodischer Peak, der im weiteren Verlauf der Messungen erhalten bleibt. Die Ladungsdichte dieses Peaks ist vergleichsweise gering. Die bei den Photobestrahlungsexperimenten beobachteten Veränderungen des Potentials und der Ladungsdichte des anodischen Peaks sind in Tab. 19 dargestellt. Für gemischte Monoschichten mit *n*-Butanthiol werden ähnliche Veränderungen gefunden wie für die gemischten Monoschichten der übrigen azobenzolhaltigen Ether (Abs. 8.1.1.2, 7.3.2 bzw. 8.1.2.2), wohingegen für gemischte Monoschichten mit *n*-Hexanthiol deutlich geringere Unterschiede beobachtet werden. Dieses könnte durch sterische Effekte verursacht werden.

## 8.2 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

### 8.2.1 Infrarotspektroskopie

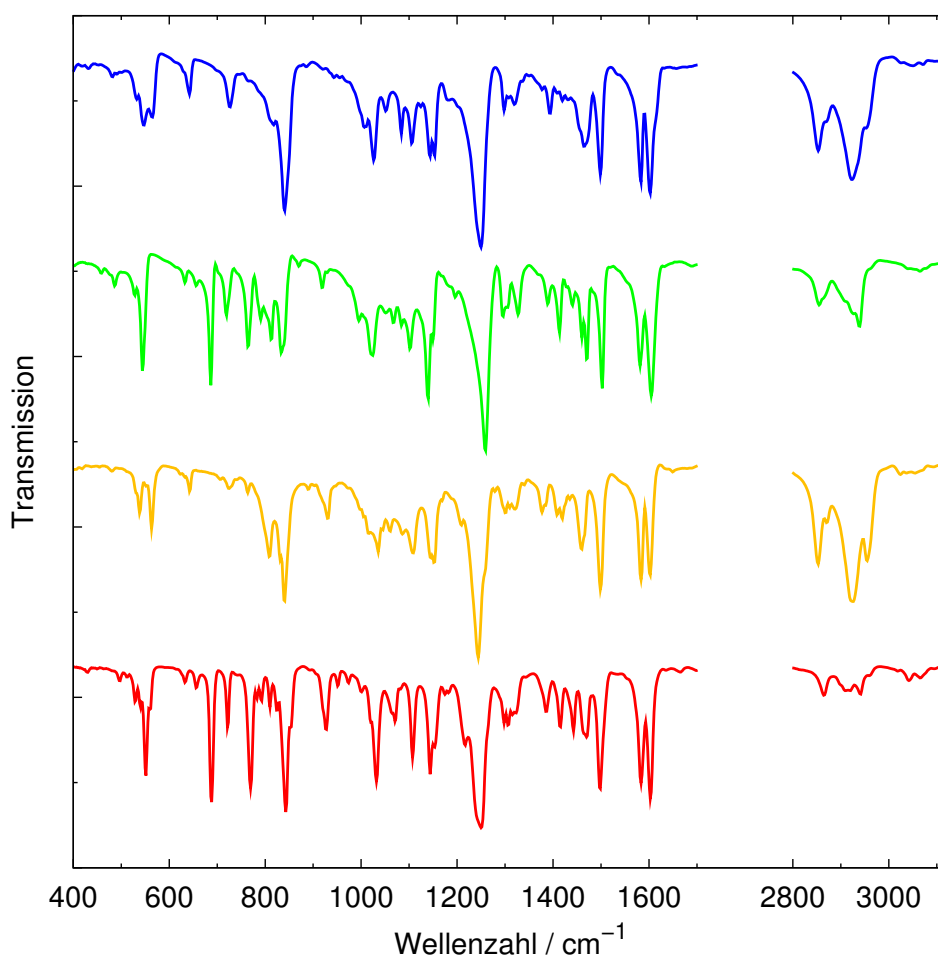


Abb. 109: Infrarottransmissionsspektren von **5** (rot), **6** (gelb), **7** (grün) und **8** (blau) in KBr-Preßlingen.

Die Infrarotspektren von **5**, **6**, **7** und **8** sind in Abb. 109 dargestellt. Eine Zuordnung der Spektrallinien kann Tab. 20 entnommen werden. Die Spektren dieser Verbindungen

sind vergleichbar mit denen der azobenzolhaltigen Amide (Abs. 8.2.1), unterscheiden sich allerdings von diesen im Detail deutlich. Wiederum werden die meisten Banden im Spektralbereich zwischen 400 und 1700  $\text{cm}^{-1}$  durch Valenz- und Deformationsschwingungen der aromatischen Kohlenstoffatome bzw. durch Deformations- und Rocking-Schwingungen der aromatischen CH-Gruppen verursacht. Die Valenzschwingungen der CS-Gruppe können zwischen 600 und 710  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet werden. Außerdem werden einige der Banden zwischen 830 und 1310  $\text{cm}^{-1}$  durch Schwingungen der Ethergruppe hervorgerufen. Die Spektrallinien zwischen 1375 und 1535  $\text{cm}^{-1}$  können durch Valenzschwingungen der trans-konfigurierten NN-Gruppe erklärt werden. Nur für eine Verbindung (**5**) werden Banden bei 2560  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet, die durch Valenzschwingungen der SH-Gruppe bewirkt werden. Dieses deutet darauf hin, daß die meisten Substanzen als Disulfide oder Sulfide vorliegen. In dem Spektralbereich der Valenzschwingungen der  $\text{CH}_2$ -Gruppen zwischen 2800 und 3000  $\text{cm}^{-1}$  werden mehrere, teilweise relativ intensive Spektrallinien festgestellt. Die Valenzschwingungen der aromatischen CH-Einheiten zwischen 3000 und 3100  $\text{cm}^{-1}$  weisen nur vergleichsweise geringe Intensitäten auf. Insgesamt können die Infrarotspektren sehr gut durch die molekularen Strukturen der Verbindungen erklärt werden.

Die Spektren der Verbindungen, bei denen die Azobenzolfunktionalität die Kopfgruppe darstellt (**5** und **6**), und diejenigen der Substanzen, bei denen die Azobenzolfunktionalität mit einer Hexylgruppe substituiert ist (**7** und **8**), sind jeweils sehr ähnlich. Allerdings unterscheiden sich die für beide Arten von Verbindungen erhaltenen Spektren deutlich voneinander. Unterschiede können insbesondere in dem Bereich zwischen 475 und 875  $\text{cm}^{-1}$  festgestellt werden. Außerdem sind die Intensitäten der Banden in dem Spektralbereich der Valenzschwingungen der  $\text{CH}_2$ -Gruppen zwischen 2800 und 3000  $\text{cm}^{-1}$  für **5** und **7** wesentlich geringer als für **6** und **8**. Die Intensitäten dieser Spektrallinien nehmen dabei wie zu erwarten mit steigenden Kettenlängen der Alkylgruppen zu.

Die Infrarotspektren der beiden nicht an der Azobenzolfunktionalität mit einer Hexylgruppe substituierten Verbindungen sind mit demjenigen einer analogen längerkettigen Substanz sehr gut vergleichbar [138]. Außerdem wurden in einer vorherigen Untersuchung von **6** in KBr-Preßlingen durch Infrarotabsorptionsmessungen sowie von **6**-Monoschichten auf polykristallinen Au-Substraten durch Infrarot-Reflexions-Absorptionsmessungen sehr ähnliche Spektren erhalten [144].

Charakteristische Unterschiede der Spektren im Vergleich zu denen der azobenzolhaltigen Amide sind, daß ein sehr intensiver Peak bei 1250  $\text{cm}^{-1}$ , der vermutlich durch die Valenzschwingung der Ethergruppe verursacht wird, beobachtet werden kann, daß die Intensitäten der Banden bei 1300  $\text{cm}^{-1}$  deutlich geringer sind, daß eine sehr intensive Spektrallinie bei 1500  $\text{cm}^{-1}$  und nicht bei 1530  $\text{cm}^{-1}$  auftritt, sowie, daß bei 1575 und 1600  $\text{cm}^{-1}$  ein Paar von intensiven Banden und nicht ein Paar einer schwächeren und einer intensiven Bande bei 1600 bzw. 1635  $\text{cm}^{-1}$  existieren. Desweiteren kann keine Spektrallinie bei 3300  $\text{cm}^{-1}$ , die durch eine Valenzschwingung der NH-Einheit hervorgerufen wird, beobachtet werden.



5	6	7	8		5	6	7	8	
$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$				Zuordnung	$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$				Zuordnung
430			419	$\delta_{\text{oop}}(\text{CC}), 16a, 16b, 20a$	1144	1146	1140	1144	$\rho(\text{CH}), \nu((\text{CH}_2)_n),$ $\delta_{\text{ip}}(\text{CH}), \nu_{\text{as}}(\text{COC})$
			432	$\delta_{\text{oop}}(\text{CC}), 16b, 20a$	1153	1152	1150	1153	$\rho(\text{CH}), \nu((\text{CH}_2)_n),$ $\delta_{\text{ip}}(\text{CH}), \nu_{\text{as}}(\text{COC}), 8b +$ $14?$
		459	453	$\delta_{\text{oop}}(\text{CC}), \delta_{\text{ip}}(\text{CC}), 16b,$ $20a$					$\rho(\text{CH}), \nu((\text{CH}_2)_n),$ $\delta_{\text{ip}}(\text{CH}), 9a$
	480	486	482	$\delta_{\text{oop}}(\text{CC}), \delta_{\text{ip}}(\text{CC}), 16b,$ $20a$	1175	1169			$\rho(\text{CH}), \delta_{\text{ip}}(\text{CH}), 9a$
			490	$\delta_{\text{oop}}(\text{CC}), \delta_{\text{ip}}(\text{CC}), 16b,$ $20a$	1182			1182	$\rho(\text{CH}), \delta_{\text{ip}}(\text{CH})$
498			501	$\delta_{\text{oop}}(\text{CC}), \delta_{\text{ip}}(\text{CC}), 16b,$ $20a$	1217	1209	1196		$\rho(\text{CH}), \nu(\text{ROPh})$
511				$\delta_{\text{oop}}(\text{CC}), \delta_{\text{ip}}(\text{CC}), 16b,$ $20a$	1250	1244		1250	$\rho(\text{CH}), \delta_{\text{ip}}(\text{CH}), \nu(\text{ROPh}),$ $14$
528		528	532	$\delta_{\text{oop}}(\text{CC}), 16b, 20a$			1260		$\rho(\text{CH}), \delta_{\text{ip}}(\text{CH}), \nu(\text{ROPh}),$ $3, 14$
540	538	544		$\delta_{\text{oop}}(\text{CC}), 16b, 20a$					$\rho(\text{CH}), \nu(\text{ROPh}), 3, 14$
552	552		548	$\delta_{\text{oop}}(\text{CC}), 16b, 20a$					$\tau(\text{CH}_2), \rho(\text{CH}), \delta(\text{CH}_2),$ $\nu(\text{ROPh}), 3, 14$
559	563		565	$6a?$	1298	1300	1296	1298	$\delta(\text{CH}_2), 14$
	623			$\delta_{\text{ip}}(\text{CC}), \nu(\text{CS}), 6b$					$\delta(\text{CH}_2), 14$
633	633	633		$\delta_{\text{ip}}(\text{CC}), \nu(\text{CS}), 6b$	1306	1310	1306	1308	$\delta(\text{CH}_2), \nu(\text{ROPh}), 3, 14$
	642		642	$\delta_{\text{ip}}(\text{CC}), \nu(\text{CS}), 6b$	1315				$\delta(\text{CH}_2), 14$
656		656		$\delta_{\text{oop}}(\text{CH}), \nu(\text{CS}), 6a$	1323	1321		1319	$\delta(\text{CH}_2), 14$
689		687		$\nu(\text{CC}), \delta_{\text{oop}}(\text{CH}),$ $\delta_{\text{oop}}(\text{OPh}), \nu(\text{CS}), 4, 6a$ $\nu(\text{CC}), \delta_{\text{oop}}(\text{CH}), \nu(\text{CS}),$ $4, 6a$			1327	1337	$\delta(\text{CH}_2), 14, 15$ $\delta(\text{CCH}), \delta(\text{CH}_2)$
	706					1341		1350	$\beta_s(\text{CH}_2), \delta(\text{CH}_2)$
						1377		1377	$\delta_s(\text{CH}_3), \beta_s(\text{CH}_2), \delta(\text{CH}_2),$ $\nu(\text{NN}), \text{trans}, 19b$
721	725	719	727	$\delta_{\text{oop}}(\text{CH}), 4, 6a$					$\delta_s(\text{CH}_3), \beta_s(\text{CH}_2), \delta(\text{CH}_2),$ $\nu(\text{NN}), \text{trans}, 19b$
	741			$\delta_{\text{oop}}(\text{CH}), \text{trans}, 6a$	1385	1385	1389		$\beta_s(\text{CH}_2), \delta(\text{CH}_2), \nu(\text{NN}),$ $\text{trans}, 19b$
770	764	764		$\delta_{\text{oop}}(\text{CH}), 6a$					$\nu(\text{CC}), \delta_{\text{as}}(\text{CH}_3), \sigma_s(\text{CH}_2),$ $\delta(\text{CH}_2), \nu(\text{NN}), \text{trans},$ $18b?, 19b$
783				$\delta_{\text{oop}}(\text{CH}), 6a, 11$				1395	$\nu(\text{CC}), \delta_{\text{as}}(\text{CH}_3), \sigma_s(\text{CH}_2),$ $\delta(\text{CH}_2), \nu(\text{NN}), \text{trans},$ $18b?, 19b$
793		791		$\delta_{\text{oop}}(\text{CH}), 6a, 10a, 11, 17b$					$\nu(\text{CC}), \delta_{\text{as}}(\text{CH}_3), \sigma_s(\text{CH}_2),$ $\delta(\text{CH}_2), \nu(\text{NN}), \text{trans},$ $18b?, 19b$
810	808	812	818	$\nu((\text{CH}_2)_n), \delta_{\text{oop}}(\text{CH}), 10a,$ $17b$		1408	1414	1408	$\nu(\text{CC}), \delta_{\text{as}}(\text{CH}_3), \sigma_s(\text{CH}_2),$ $\delta(\text{CH}_2), \nu(\text{NN}), \text{trans},$ $18b?, 19b$
824	831	833		$\nu((\text{CH}_2)_n), \delta_{\text{oop}}(\text{CH}),$ $\nu_s(\text{COC}), 10a, 17b$	1416	1420		1420	$\nu(\text{CC}), \delta_{\text{as}}(\text{CH}_3), \sigma_s(\text{CH}_2),$ $\delta(\text{CH}_2), \nu(\text{NN}), \text{trans},$ $18b?, 19b$
843	841		841	$\nu((\text{CH}_2)_n), \delta_{\text{oop}}(\text{CH}),$ $\nu_s(\text{COC}), 10a, 17b$	1443		1441		$\nu(\text{CC}), \delta_{\text{as}}(\text{CH}_3), \sigma_s(\text{CH}_2),$ $\delta(\text{CH}_2), \nu(\text{NN}), \text{trans},$ $18b?, 19b$
				$\nu((\text{CH}_2)_n), \delta_{\text{oop}}(\text{CH}),$ $\nu_s(\text{COC}), 17b$					$\nu(\text{CC}), \delta_{\text{as}}(\text{CH}_3), \sigma_s(\text{CH}_2),$ $\delta(\text{CH}_2), \nu(\text{NN}), \text{trans},$ $18b?, 19b$
		870		$\nu((\text{CH}_2)_n), \delta_{\text{oop}}(\text{CH}),$ $\nu_s(\text{COC}), 17b$		1460	1460	1464	$\nu(\text{CC}), \delta_{\text{as}}(\text{CH}_3), \sigma_s(\text{CH}_2),$ $\delta(\text{CH}_2), \nu(\text{NN}), \text{trans},$ $18b?, 19b$
		889	885	$\nu((\text{CH}_2)_n), \delta_{\text{oop}}(\text{CH}),$ $\nu_s(\text{COC}), 17b$					$\nu(\text{CC}), \delta_{\text{as}}(\text{CH}_3), \sigma_s(\text{CH}_2),$ $\delta(\text{CH}_2), \nu(\text{NN}), \text{trans},$ $18b?, 19b$
	903			$\nu((\text{CH}_2)_n), \delta_{\text{oop}}(\text{CH}),$ $\nu_s(\text{COC})$	1470		1470		$\nu(\text{CC}), \delta_{\text{as}}(\text{CH}_3), \sigma_s(\text{CH}_2),$ $\delta(\text{CH}_2), \nu(\text{NN}), \text{trans},$ $18b?, 19b$
		918	920	$\nu_s(\text{COC}), 5$					$\nu(\text{CC}), \delta_{\text{as}}(\text{CH}_3), \sigma_s(\text{CH}_2),$ $\delta(\text{CH}_2), \nu(\text{NN}), \text{trans},$ $18b?, 19b$
928	930	930		$\nu_s(\text{COC}), 5, 17a$	1499	1499	1503	1499	$\nu(\text{CC}), \nu(\text{NN}), \text{trans}, 19a$
	945		943	$\nu_s(\text{COC}), 5, 17a$	1535				$\nu(\text{NN}), \text{trans}$
951			955	$\nu_s(\text{COC}), 5, 17a$	1584	1584	1582	1584	$\nu(\text{CC}), 8a, 8b$
974	974			$\nu_s(\text{COC}), 5, 17a$	1603	1603	1605	1603	$\nu(\text{CC}), 8a, 8b, h. H.$
1001	1001	995		$\delta_{\text{ip}}(\text{CH}), \nu_s(\text{COC}), 12$	1636				$h. H.$
	1005		1007	$\rho(\text{CH}), \delta_{\text{ip}}(\text{CH}), \nu_s(\text{COC}),$ $18a$		1649		1632	$h. H.$
1020	1016	1024	1026	$\rho(\text{CH}), \delta_{\text{ip}}(\text{CH}), \nu_s(\text{COC}),$ $\nu(\text{ROPh}), 18a$	1665			1657	$h. H.$
1032	1036			$\rho(\text{CH}), \delta_{\text{ip}}(\text{CH}), \nu_s(\text{COC}),$ $\nu(\text{ROPh})$				1680	$h. H.$
		1045	1051	$\rho(\text{CH}), \nu(\text{CCC}), \nu_s(\text{COC}),$ $\nu(\text{ROPh}), 1$	1699		1690	1690	$h. H.$
		1061		$\rho(\text{CH}), \nu(\text{CCC}), \delta_{\text{ip}}(\text{CH}),$ $\nu_s(\text{COC}), \nu_{\text{as}}(\text{COC}), 1, 12$	2560	2853	2855	2853	$\nu(\text{SH})$
				$\rho(\text{CH}), \nu(\text{CCC}), \delta_{\text{ip}}(\text{CH}),$ $\nu_s(\text{COC}), \nu_{\text{as}}(\text{COC}), 1, 12$	2864	2870			$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
1070		1067		$\rho(\text{CH}), \nu(\text{CCC}), \delta_{\text{ip}}(\text{CH}),$ $\nu_s(\text{COC}), \nu_{\text{as}}(\text{COC}), 1, 12,$ $18b$	2911				$\nu_s(\text{CH}_2)$
					2920	2926	2926	2924	$\nu_s(\text{CH}_2)$
					2941		2940		$\nu_s(\text{CH}_2)$
1082	1086	1084	1084	$\rho(\text{CH}), \nu(\text{CCC}), \delta_{\text{ip}}(\text{CH}),$ $\nu_s(\text{COC}), \nu_{\text{as}}(\text{COC}), 1, 12,$ $19b$	2959	2955		2953	
					3019	3024		3026	$\nu(\text{CH}), 20b$
					3042	3036			$\nu(\text{CH}), 7a?, 7b, 13, 20b$
1107	1109	1101	1105	$\rho(\text{CH}), \nu_s(\text{COC}),$ $\nu_{\text{as}}(\text{COC}), 18b$	3065	3053	3065	3049	$\nu(\text{CH}), 2, 7b, 13, 20a, 20b$
			1123	$\rho(\text{CH}), \nu(\text{OH}), \nu((\text{CH}_2)_n),$ $\delta_{\text{ip}}(\text{CH}), \nu_s(\text{COC}),$ $\nu_{\text{as}}(\text{COC}), 18b$	3096	3094	3076	3071	$\nu(\text{CH}), 2, 13, 20b$
								3096	$\nu(\text{CH}), 20b$
								3107	$20b$

Tab. 20: Zuordnung der Spektrallinien in den Infrarottransmissionsspektren von **5**, **6**, **7** und **8** in KBr-Preßlingen.

### 8.2.2 Raman-Spektroskopie

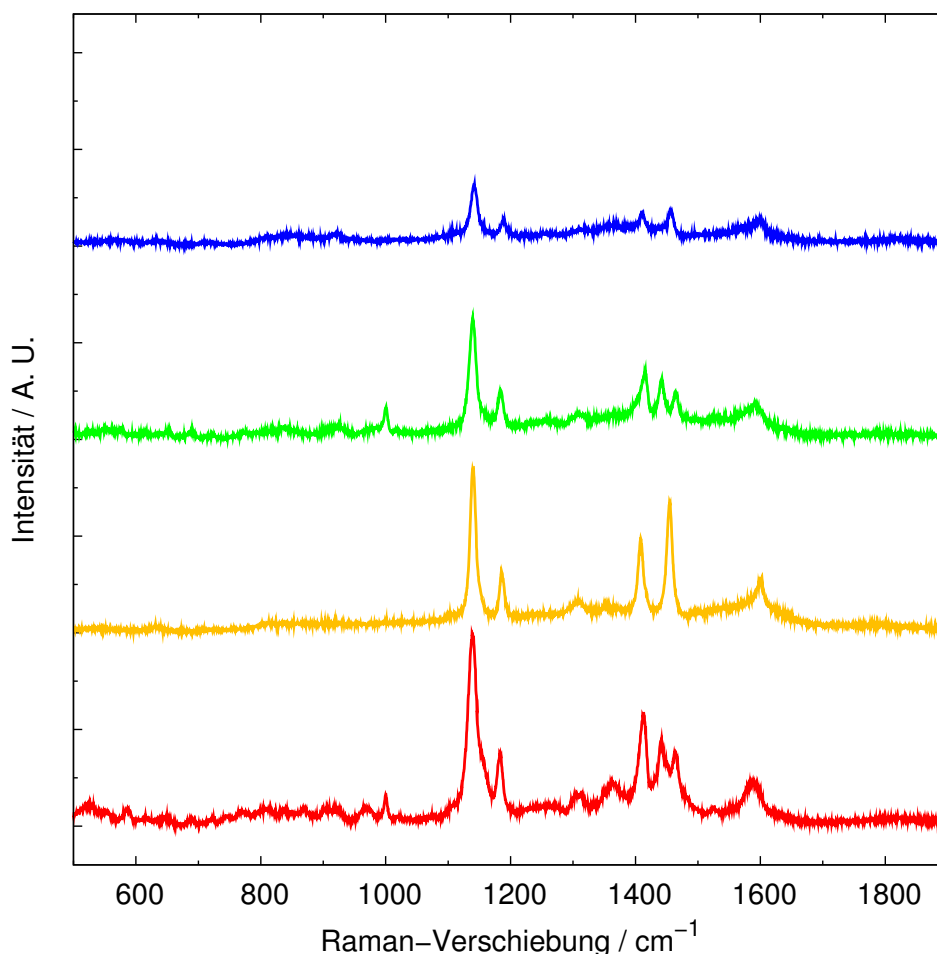


Abb. 110: Gap-Mode-SERS-Spektren von **5**- (rot), **6**- (gelb), **7**- (grün) und **8**-Monoschichten (blau) auf Arrandees ( $\lambda_{\text{ex}} = 647.1 \text{ nm}$ ,  $P_{\text{ex}} = 10 \text{ mW}$ , Meßdauer: 10 min).

Die Gap-Mode-SERS-Spektren von **5**-, **6**-, **7**- und **8**-Monoschichten auf (111)-orientierten Au-Substraten (Arrandees) sind in Abb. 110 dargestellt. Für sämtliche Substanzen wurden Spektren erhalten, die große Ähnlichkeiten mit denen der azobenzolhaltigen Amide (Abs. 5.5.2 und 6.3.2) aufweisen und wiederum im wesentlichen durch Schwingungen der Benzolgruppen erklärt werden können (Tab. 21 sowie Tab. 51-56 im Anhang), wobei diejenigen mit  $a_1$ -,  $b_2$ - bzw.  $b_1$ -Symmetrie dominieren. Durch Vergleich mit den berechneten Spektren des trans- und des cis-Isomers von Azobenzol (vgl. Abs. 7.5.1) folgt, daß die Azobenzolgruppen in den Monoschichten in trans-Konfiguration vorliegen.

Die Spektren der Substanzen, bei denen die Azobenzolfunktionalität die Kopfgruppe bildet (**5** und **7**), unterscheiden sich eindeutig von den Spektren der Substanzen, bei denen die Azobenzolfunktionalität mit einer Hexylgruppe substituiert ist (**6** und **8**). Ähnliche Differenzen wurden auch in den Spektren der analogen azobenzolhaltigen Amide (**1** bzw. **3**) beobachtet.

5		6		7		8		Zuordnung
$\tilde{\nu}$ / $\text{cm}^{-1}$	$I_{\text{rel}}$	$\tilde{\nu}$ / $\text{cm}^{-1}$	$I_{\text{rel}}$	$\tilde{\nu}$ / $\text{cm}^{-1}$	$I_{\text{rel}}$	$\tilde{\nu}$ / $\text{cm}^{-1}$	$I_{\text{rel}}$	
				306	0.105			7a ( $a_1$ ), 9b ( $b_2$ ), 10b ( $b_1$ )
362	0.039							7a, 20a ( $a_1$ )
427	0.127					421	0.058	16b ( $b_1$ ), 20a ( $a_1$ )
				441	0.116			16a ( $b_2$ ), 16b ( $b_1$ ), 20a ( $a_1$ )
				499	0.047	507	0.053	16b ( $b_1$ ), 20a ( $a_1$ )
523	0.088					529	0.091	16b ( $b_1$ ), 20a ( $a_1$ )
550	0.060			552	0.073			16b ( $b_1$ ), 20a ( $a_1$ )
				577	0.065	570	0.101	
588	0.062							
615	0.028			614	0.043			6b ( $b_2$ )
633	0.016	631	0.043			634	0.103	6b, 15 ( $b_2$ )
650	0.039			651	0.061			6a ( $a_1$ ), 6b ( $b_2$ )
				689	0.074			4 ( $b_1$ ), 6a ( $a_1$ )
						709	0.051	4 ( $b_1$ ), 6a ( $a_1$ )
725	0.043			721	0.034			4, 11 ( $b_1$ ), 6a ( $a_1$ )
747	0.044							6a ( $a_1$ ), 11 ( $b_1$ )
769	0.072			776	0.038			6a ( $a_1$ ), 11 ( $b_1$ )
810	0.080	813	0.035			811	0.152	6a ( $a_1$ ), 10a ( $a_2$ ), 11 ( $b_1$ )
834	0.076	837	0.036	838	0.053	841	0.177	10a ( $a_2$ ), 17b ( $b_1$ )
867	0.081							17b ( $b_1$ )
910	0.076							5, 17b ( $b_1$ )
		919	0.024	927	0.083	923	0.179	5 ( $b_1$ ), 12 ( $a_1$ )
						948	0.069	5 ( $b_1$ ), 17a ( $a_2$ )
968	0.079							5 ( $b_1$ ), 17a ( $a_2$ )
1000	0.140	1001	0.021	1000	0.242	1004	0.042	12, 18a ( $a_1$ )
1019	0.023			1019	0.036			18a, 19a ( $a_1$ )
1039	0.011							1 ( $a_1$ )
		1103	0.047			1113	0.132	18b ( $b_2$ )
1139	1.000	1141	1.000	1139	1.000	1142	1.000	9a ( $a_1$ )
1182	0.327	1186	0.303	1184	0.337	1188	0.325	8a, 9a ( $a_1$ )
				1232	0.031			14 ( $b_2$ )
				1257	0.048	1252	0.060	14 ( $b_2$ )
1307	0.075	1308	0.084	1307	0.077			3, 14 ( $b_2$ )
						1321	0.157	14, 15 ( $b_2$ )
1365	0.135	1352	0.044	1366	0.052	1369	0.094	19b ( $b_2$ )
1413	0.535	1409	0.491	1416	0.451	1411	0.424	19b ( $b_2$ )
1442	0.390			1442	0.381			18b, 19b ( $b_2$ )
		1455	0.743			1457	0.479	18b, 19b ( $b_2$ ), 19a ( $a_1$ )
1464	0.332			1464	0.261			18b, 19b ( $b_2$ )
1480	0.099							19a ( $a_1$ )
		1495	0.019					18a, 19a ( $a_1$ )
1526	0.029			1525	0.034			19a ( $a_1$ )
1588	0.173			1590	0.179			8a, 9a ( $a_1$ ), 8b ( $b_2$ )
		1600	0.200			1599	0.312	8a, 9a ( $a_1$ ), 8b ( $b_2$ )

Tab. 21: Zuordnung der Spektrallinien in den Gap-Mode-SERS-Spektren von **5**-, **6**-, **7**- und **8**-Monoschichten auf Arrandees bzgl. der Normalschwingungen der Benzolgruppen ( $\lambda_{\text{ex}} = 647.1 \text{ nm}$ ).

Die Gap-Mode-SERS-Spektren von **1**-, **5**- und **7**-Monoschichten sind in Abb. 111 dargestellt. Die Spektren der **5**- und der **7**-Monoschicht weisen nahezu identische Strukturen auf. Im Vergleich zu dem Spektrum der **1**-Monoschicht können hauptsächlich Unterschiede im Bereich zwischen  $1400$  und  $1500 \text{ cm}^{-1}$  festgestellt werden. Außerdem existiert in dem Spektrum der **1**-Monoschicht eine zusätzliche Spektrallinie bei  $1602 \text{ cm}^{-1}$ . Die Gap-Mode-SERS-Spektren der **5**- und **7**-Monoschichten stimmen mit den in vorherigen Untersuchungen beobachteten Spektren von Monoschichten dieser Substanzen auf verschiedenen Ag- und Au-Substraten sehr gut überein [145, 148].

In Abb. 112 sind die Gap-Mode-SERS-Spektren von **3**-, **6**- und **8**-Monoschichten dargestellt. Für die Monoschichten dieser Verbindungen werden nahezu identische Spektren gefunden, allerdings besitzen mehrere Spektrallinien unterschiedliche relative Intensitäten.

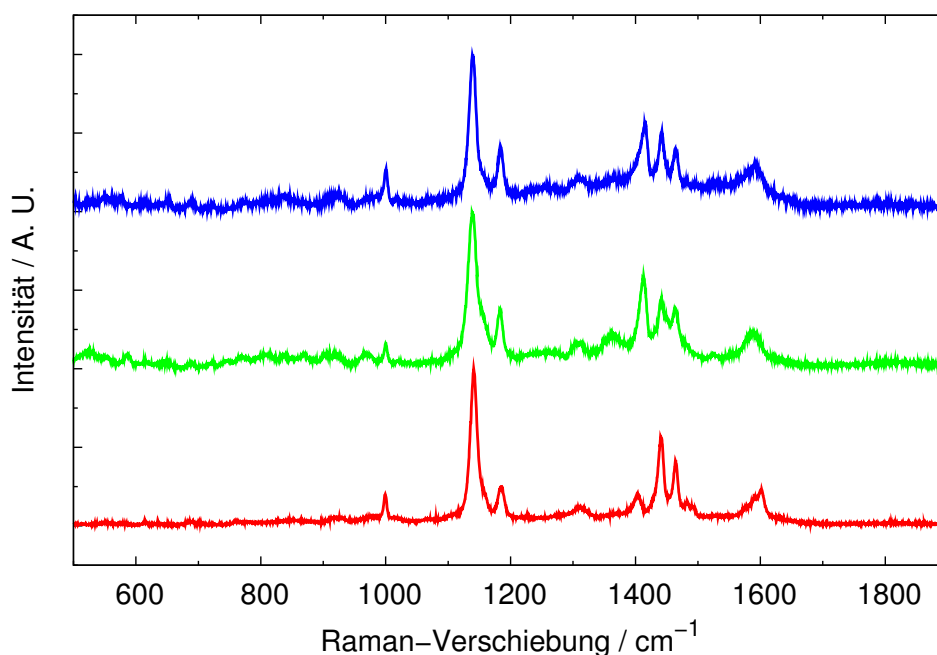


Abb. 111: Gap-Mode-SERS-Spektren einer **1**-Monoschicht (rot), einer **5**-Monoschicht (grün) sowie einer **7**-Monoschicht (blau) auf Arrandees ( $\lambda_{\text{ex}} = 647.1 \text{ nm}$ ,  $P_{\text{ex}} = 10 \text{ mW}$ , Meßdauer: 10 min). Die Spektren wurden auf die intensivste Spektrallinie bei  $1140 \text{ cm}^{-1}$  normiert.

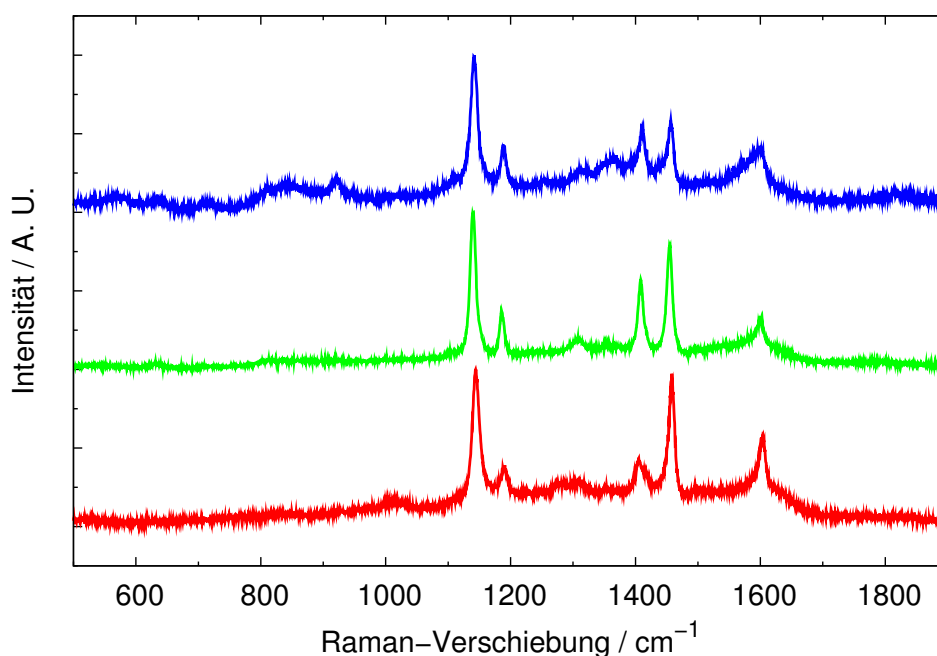


Abb. 112: Gap-Mode-SERS-Spektren einer **3**-Monoschicht (rot), einer **6**-Monoschicht (grün) sowie einer **8**-Monoschicht (blau) auf Arrandees ( $\lambda_{\text{ex}} = 647.1 \text{ nm}$ ,  $P_{\text{ex}} = 10 \text{ mW}$ , Meßdauer: 10 min). Die Spektren wurden auf die intensivste Spektrallinie bei  $1142 \text{ cm}^{-1}$  normiert.

In den Gap-Mode-SERS-Spektren der **5**- und **7**-Monoschichten wird eine scharfe Spektrallinie bei  $1000\text{ cm}^{-1}$  mit einer vergleichsweise hohen Intensität beobachtet. Außerdem treten in dem Spektralbereich zwischen  $1400$  und  $1500\text{ cm}^{-1}$  Schwingungsbanden bei  $1414$ ,  $1442$ ,  $1464$  sowie  $1480\text{ cm}^{-1}$  und eventuell auch bei  $1490\text{ cm}^{-1}$  auf. Desweiteren wird eine Spektrallinie bei  $1589\text{ cm}^{-1}$  gefunden. Im Gegensatz dazu werden in den entsprechenden Spektren der **6**- und **8**-Monoschichten im Spektralbereich zwischen  $1400$  und  $1500\text{ cm}^{-1}$  nur zwei Schwingungsbanden bei  $1410$  und  $1456\text{ cm}^{-1}$  festgestellt. Daneben existiert eine Spektrallinie bei  $1600\text{ cm}^{-1}$ . Diese Unterschiede zwischen den Spektren der beiden Arten von Verbindungen werden offenbar durch Veränderung der Schwingungseigenschaften der Moleküle (bzw. denen der Benzolgruppen) durch eine zusätzliche Hexylkette an der Azobenzolgruppe bewirkt.

Die Spektrallinie bei  $1140\text{ cm}^{-1}$  weist in den Gap-Mode-SERS-Proben der **5**-, **6**-, **7**- und **8**-Monoschichten Intensitäten von  $16.3$ ,  $13.5$ ,  $9.7$  bzw.  $4.7\text{ s}^{-1}$  auf. Die Verringerung der Intensität dieser Spektrallinie ist nichtlinear und hängt deutlich stärker von der Kettenlänge zwischen der Thiol- und der Azobenzolgruppe als von einer zusätzlichen Hexylkette an der Azobenzolgruppe ab. In mehreren Experimenten, in denen Monoschichten von azobenzolhaltigen Ethern und Amiden auf Ag- bzw. Au-Substraten (welche teilweise auch mit chemisch abgeschiedenen Ag-Filmen beschichtet worden waren) untersucht wurden, wurde eine exponentielle Abnahme der Intensitäten der Spektrallinien mit zunehmender Kettenlänge zwischen der Thiol- und der Azobenzolgruppe festgestellt [118, 128, 148].

Die Verstärkung der Raman-gestreuten Strahlung resultiert für Gap-Mode-SERS-Proben nicht nur aus der Verstärkung durch den metallischen Film auf der Monoschicht, wie aus der Tatsache gefolgert werden könnte, daß ohne einen solchen keine Schwingungsbanden beobachtet werden können, sondern auch aus der Verstärkung durch das metallische Substrat, was aus der Abhängigkeit der Intensitäten von der Kettenlänge zwischen der Thiol- und der Azobenzolgruppe ersichtlich wird. Dieses Verhalten kann auf der Basis des elektromagnetischen Verstärkungsmechanismus interpretiert werden [118, 128, 148] (s. a. Abs. 3.5.4). Durch die einfallende elektromagnetische Strahlung werden in Gap-Mode-SERS-Proben sowohl in dem Substrat als auch in dem Kolloidfilm Oberflächenplasmonen angeregt und somit lokale elektromagnetische Felder induziert. Die Stärke des elektrischen Feldes in dem Bereich zwischen den beiden metallischen Oberflächen ergibt sich durch Überlagerung der Feldstärken der beiden lokalen Felder und hängt daher stark von dem Abstand zwischen den beiden Oberflächen ab. Außerdem ist sie im Bereich der Oberflächen größer als dazwischen, da die Stärken der lokalen Felder mit dem Abstand von den Oberflächen abnehmen. Da die Verstärkung der Raman-Streuung sensitiv von der Stärke des elektromagnetischen Feldes abhängt, wird sie für derartige Proben effektiv von der Art und Morphologie der metallischen Oberflächen, dem Bedeckungsgrad der Adsorbatmoleküle, der Dicke der Adsorbatschicht sowie dem Abstand der streuenden funktionellen Gruppen von den Oberflächen beeinflusst.

Dementsprechend kann gefolgert werden, daß die verschiedenen azobenzolhaltigen Ether relativ dichtgepackte Monoschichten ausbilden, in denen die Azobenzolgruppen vornehmlich senkrecht zur Substratoberfläche orientiert sind, und sich die Hexylketten wegen ihrer hohen strukturellen Flexibilität eher flach auf den Azobenzolgruppen anordnen. Dieses stimmt mit den Ergebnissen der ellipsometrischen Untersuchungen der **6**-Monoschichten (s. Abs. 7.2.1) überein. Daneben können die vergleichsweise geringen Intensitäten der Schwingungsbanden in den Spektren der **6**- und **8**-Monoschichten möglicherweise zum Teil auch dadurch erklärt werden, daß die Citrat-terminierten Goldkolloidpartikel mit den Hexylketten nur schwächere Wechselwirkungen eingehen können als mit den Azobenzolgruppen (diese stellen große  $\pi$ -Elektronensysteme dar).

In einer vorherigen Untersuchung [148] wurden in den Spektren von **7**-Monoschichten deutlich geringere relative Intensitäten festgestellt. Dieses kann durch Unterschiede bzgl. der Art und Morphologie der Substrate (in den meisten Experimenten wurden Ag-Oberflächen verwendet) sowie der metallischen Filme auf den Monoschichten (anstelle der Au-Kolloidfilme wurden chemisch abgeschiedene Ag-Filme benutzt), aber auch durch strukturelle Unterschiede der Monoschichten erklärt werden.

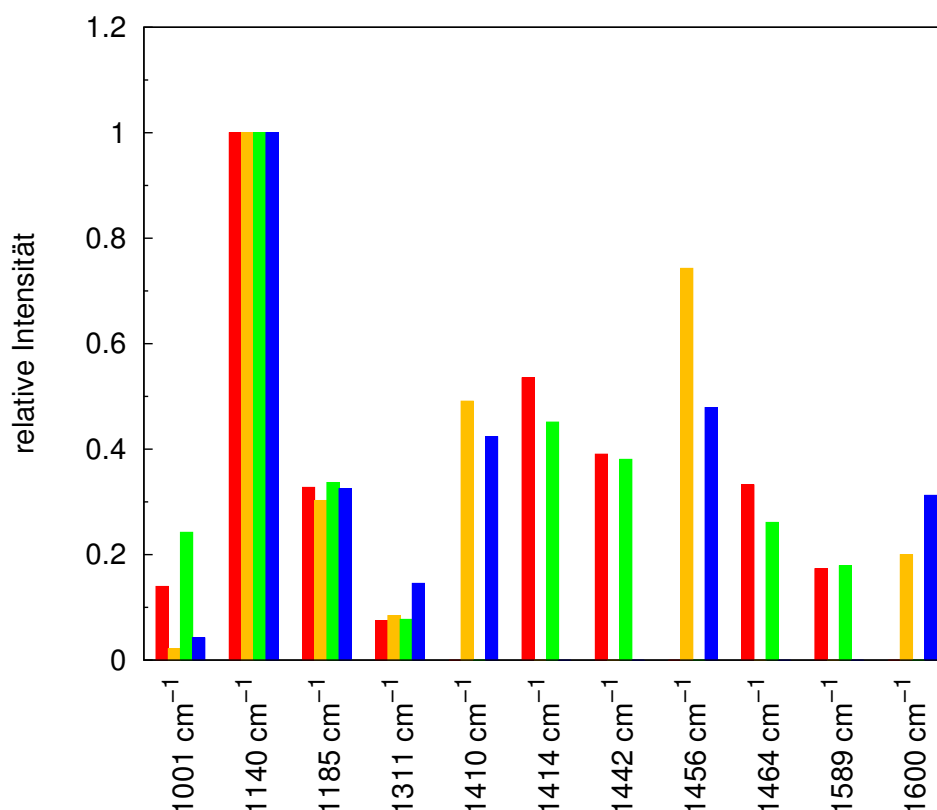


Abb. 113: Relative Intensitäten der intensivsten Spektrallinien in den Gap-Mode-SERS-Spektren von **5**- (rot), **6**- (gelb), **7**- (grün) und **8**-Monoschichten (blau) auf Arrandees ( $\lambda_{\text{ex}} = 647.1 \text{ nm}$ ,  $P_{\text{ex}} = 10 \text{ mW}$ , Meßdauer: 10 min).

Die Intensitäten der intensivsten Schwingungsbanden in den Gap-Mode-SERS-Spektren von **5**-, **6**-, **7**- und **8**-Monoschichten relativ zu der Intensität der Bande bei  $1140\text{ cm}^{-1}$  sind in Abb. 113 dargestellt. Für die meisten Spektrallinien weisen sie eine deutliche Abhängigkeit von der Kettenlänge der Moleküle auf, welche für beide Arten von Verbindungen ähnliche Tendenzen zeigt. Ein derartige Abhängigkeit wurde schon vorher [148] für azobenzolhaltige Ether, die keine zusätzliche Alkylkette an der Azobenzolfunktionalität besitzen, beobachtet und mit unterschiedlichen Verstärkungsfaktoren für die verschiedenen Schwingungsmoden in Abhängigkeit von dem Abstand der streuenden molekularen Gruppen von der Substratoberfläche erklärt.

Für **5**, **7** und **8** in KBr-Preßlingen sowie für Gap-Mode-SERS-Proben von Monoschichten dieser Substanzen werden ähnliche Abhängigkeiten der Intensitäten der Spektrallinien von der Wellenlänge der anregenden Strahlung beobachtet wie in den entsprechenden Spektren von **6** (Abs. 7.5.1). Allerdings können für die Spektren von **5** und **7** im Vergleich zu denen von **6** und **8** mehrere Unterschiede festgestellt werden. Aus diesem Grund sind die Spektren von **5** in Abb. 114 dargestellt. Für die Spektren der Gap-Mode-SERS-Proben der **5**- und **7**-Monoschichten können bei  $\lambda_{\text{ex}} = 1064.0\text{ nm}$  SERS-Verstärkungsfaktoren für die intensivste Spektrallinie von 0.24 bzw. 0.13 abgeschätzt werden, wohingegen es in den Spektren der entsprechenden Proben der beiden anderen Substanzen unter diesen Bedingungen nicht möglich ist, Schwingungsbanden nachzuweisen. Im Gegensatz dazu werden für die Gap-Mode-SERS-Proben der **5**-, **6**-, **7**- und **8**-Monoschichten bei  $\lambda_{\text{ex}} = 647.1\text{ nm}$  SERS-Verstärkungsfaktoren für die intensivste Spektrallinie von 70, 80, 60 bzw. 180 und bei  $\lambda_{\text{ex}} = 568.2\text{ nm}$  von 270, 100, 210 bzw. 720 erhalten. Die deutlichen Unterschiede für die Gap-Mode-SERS-Proben der **8**-Monoschichten können hauptsächlich durch den in den elektrochemischen Experimenten (s. Abs. 8.1.3.1) aus der Ladungsdichte des anodischen Peaks bestimmten relativ geringen Bedeckungsgrad erklärt werden. In einer vorherigen Untersuchung von Monoschichten von azobenzolhaltigen Ethern auf Ag- bzw. Au-Substraten, auf die ein Ag-Film chemisch abgeschieden worden war, wurde im Gegensatz zu diesen Experimenten auch bei  $\lambda_{\text{ex}} = 1064.0\text{ nm}$  ein deutlicher SERS-Effekt nachgewiesen [148]. Dieses wird vermutlich durch die Unterschiede bezüglich der Art und Struktur der Substrate sowie der metallischen Filme auf den Monoschichten verursacht.

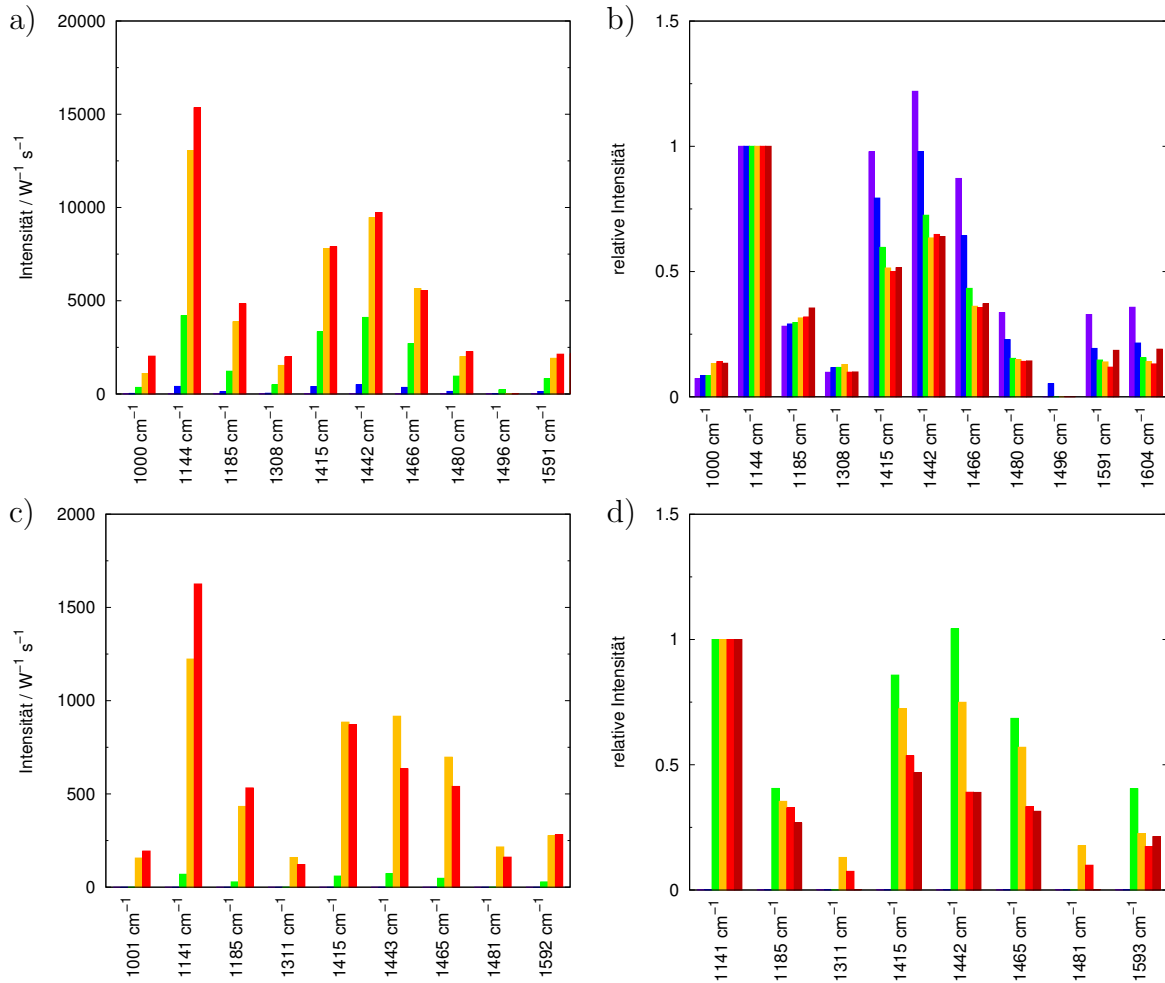


Abb. 114: a) Intensitäten der Spektrallinien von **5** in einem KBr-Preßling in Abhängigkeit von der Wellenlänge der anregenden Strahlung. b) entsprechende auf die Bande bei  $1144 \text{ cm}^{-1}$  normierte relative Intensitäten. In dieser Abbildung sind außerdem die relativen Intensitäten der Spektrallinien von kristallinem **5** bei  $\lambda_{\text{ex}} = 1064.0 \text{ nm}$  dargestellt. c) Intensitäten der Spektrallinien einer Gap-Mode-SERS-Probe einer **5**-Monoschicht auf einem Arrandee in Abhängigkeit von der Wellenlänge der anregenden Strahlung. d) entsprechende auf die Bande bei  $1141 \text{ cm}^{-1}$  normierte relative Intensitäten (violett:  $\lambda_{\text{ex}} = 454.5 \text{ nm}$ , blau:  $\lambda_{\text{ex}} = 488.0 \text{ nm}$ , grün:  $\lambda_{\text{ex}} = 514.5 \text{ nm}$ , gelb:  $\lambda_{\text{ex}} = 568.2 \text{ nm}$ , rot:  $\lambda_{\text{ex}} = 647.1 \text{ nm}$ , dunkelrot:  $\lambda_{\text{ex}} = 1064.0 \text{ nm}$ ). Da die Spektren bei  $\lambda_{\text{ex}} = 1064.0 \text{ nm}$  mit einem anderen Spektrometer gemessen wurden, sind die absoluten Intensitäten nicht direkt vergleichbar. Aus diesem Grund wurden diese Spektren nur in der Darstellung der relativen Intensitäten berücksichtigt. Die angegebenen Raman-Verschiebungen der Spektrallinien sind gemittelte Werte, weshalb sich für die unterschiedlichen Abbildungen geringe Abweichungen ergeben können.



## 9 Triazatriangulenschichten

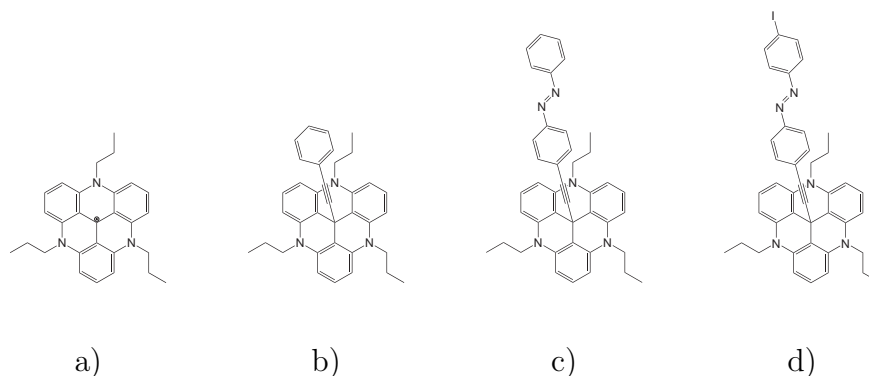


Abb. 115: a) 4,8,12-tri-*n*-Propyl-4,8,12-Triazatriangulen (**9**), b) 1-Phenylethynyl-4,8,12-tri-*n*-propyl-4,8,12-Triazatriangulen (**10**), c) trans-1-((4-(Phenyldiazenyl)phenyl)ethynyl)-4,8,12-tri-*n*-propyl-4,8,12-Triazatriangulen (**11**), d) trans-1-((4-((4-Iodphenyl)diazenyl)phenyl)ethynyl)-4,8,12-tri-*n*-propyl-4,8,12-Triazatriangulen (**12**).

In diesem Abschnitt wird die Charakterisierung der Adsorbatschichten der Triazatriangulenderivate 4,8,12-tri-*n*-Propyl-4,8,12-Triazatriangulen (**9**), 1-Phenylethynyl-4,8,12-tri-*n*-propyl-4,8,12-Triazatriangulen (**10**), 1-((4-(Phenyldiazenyl)phenyl)ethynyl)-4,8,12-tri-*n*-propyl-4,8,12-Triazatriangulen (**11**) und 1-((4-((4-Iodphenyl)diazenyl)phenyl)ethynyl)-4,8,12-tri-*n*-propyl-4,8,12-Triazatriangulen (**12**) auf (111)-orientierten Au-Oberflächen mittels Ellipsometrie, (photo)elektrochemischen Messungen sowie Raman-Spektroskopie dargestellt. Der Schwerpunkt liegt dabei auf den Untersuchungen der Adsorbatschichten der beiden azobenzolhaltigen Substanzen **11** und **12**.

### 9.1 Photoisomerisierbarkeit

Die Photoisomerisierbarkeit von in  $\text{CCl}_2\text{H}_2$  gelöstem **11** wurde mittels UV-Vis-Spektroskopie untersucht, wofür ein ähnliches Experiment durchgeführt wurde wie in Abs. 5.1 diskutiert. Die dabei erhaltenen Absorptionsspektren sind in Abb. 116 dargestellt. Für die unbestrahlte Probe werden Absorptionsbanden bei 275, 297, 338,  $\approx 360$  sowie  $\approx 450$  nm gefunden. Das Spektrum von **11** unterscheidet sich somit deutlich von denen der azobenzolhaltigen Amide (Abs. 5.1) bzw. Ether (Abs. 7.1). Die Absorptionsbande bei 297 nm wird vermutlich durch die Triazatrianguleneinheit verursacht, wohingegen die bei 338 bzw.  $\approx 360$  nm durch den  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergang und die bei  $\approx 450$  nm durch den  $n$ - $\pi^*$ -Übergang der Azobenzolgruppe hervorgerufen werden [219]. Nach der Bestrahlung mit UV-Licht wird eine Zunahme der Absorption bei 275 nm, eine deutliche Abnahme der bei 332 bzw.  $\approx 360$  nm sowie eine Vergrößerung derjenigen bei 432 nm beobachtet. Eine ähnliche Zunahme der Absorption bei 275 nm wurde auch für das azobenzolhaltige Amid nachgewiesen, weshalb diese Absorptionsbande wahrscheinlich ebenfalls durch die Azobenzolfunktionalität bewirkt wird. Nach der Bestrahlung mit blauem Licht

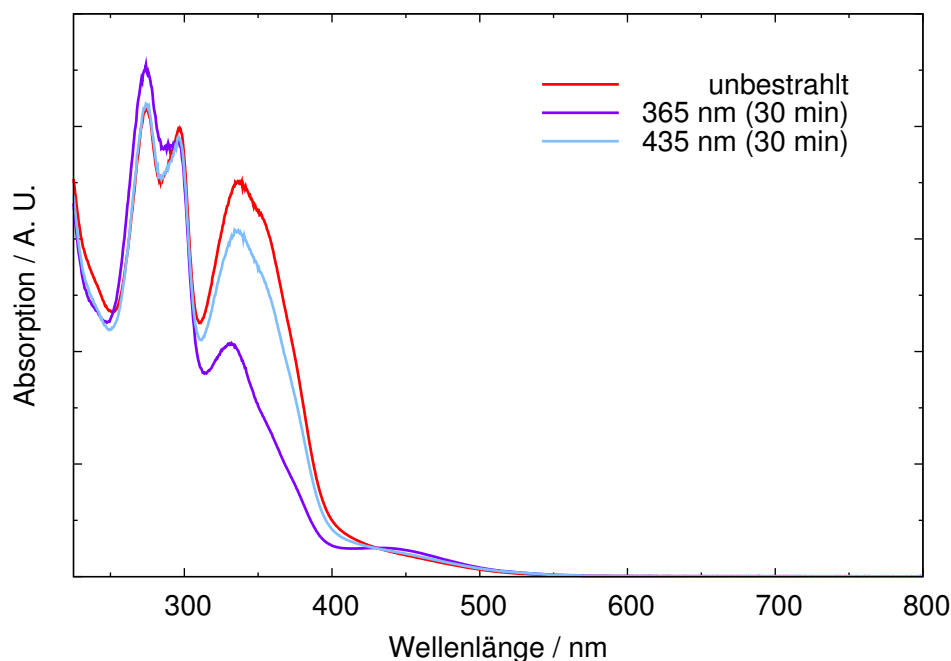


Abb. 116: UV-Vis-Absorptionsspektren von in  $\text{CCl}_2\text{H}_2$  gelöstem **11**.

wird eine nahezu vollständige Regeneration des ursprünglichen Spektrums festgestellt. Die photoinduzierten Veränderungen entsprechen denen, die für die azobenzolhaltigen Amide und Ether beobachtet wurden, und werden mit der trans-cis- bzw. cis-trans-Isomerisationsreaktion der Azobenzolgruppe in den **11**-Molekülen assoziiert. Wie auch für die anderen azobenzolhaltigen Verbindungen verläuft die cis-trans-Isomerisation unter den experimentellen Bedingungen nicht vollständig.

## 9.2 Bestimmung der Schichtdicke

Für **10**-Adsorbatschichten auf einkristallinen Au(111)-Oberflächen wurden stark differierende ellipsometrische Schichtdicken bestimmt ( $A = 1.35 \pm 5.78$ ,  $B = 0.01 \pm 0.45 \mu\text{m}^2$ ,  $C = 0.00 \pm 0.03 \mu\text{m}^4$ ,  $D = 0.14 \pm 0.40 \mu\text{m}$ , mittlere Standardabweichung:  $0.68 \cdot 10^{-3}$ , s. a. Abs. 4.3.3). In Abb. 117 können zwei Bereiche zwischen 0.0 und 9.1 Å sowie zwischen 14.5 und 27.2 Å beobachtet werden, in denen die Schichtdicke linear zunimmt. Außerdem werden in den anderen Bereichen der Probenoberflächen deutlich höhere Schichtdicken von bis zu 76.3 Å gefunden. **10**-Moleküle besitzen nach dichtefunktionaltheoretischen Berechnungen eine Ausdehnung senkrecht zu der durch die Triazatrianguleneinheit definierten Ebene von ungefähr 8.8 Å [235]. Dementsprechend kann für die Bereiche mit Schichtdicken zwischen 0.0 und 9.1 Å ein kontinuierlicher Übergang von unbedeckten Oberflächen zu vollständig ausgebildeten Monoschichten, in denen die Adsorbatmoleküle mit der Triazatrianguleneinheit flach auf der Substratoberfläche vorliegen, ausgegangen werden. In den übrigen Bereichen der Oberflächen werden Multischichten beobachtet, die vermutlich durch  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den aromatischen Gruppen in

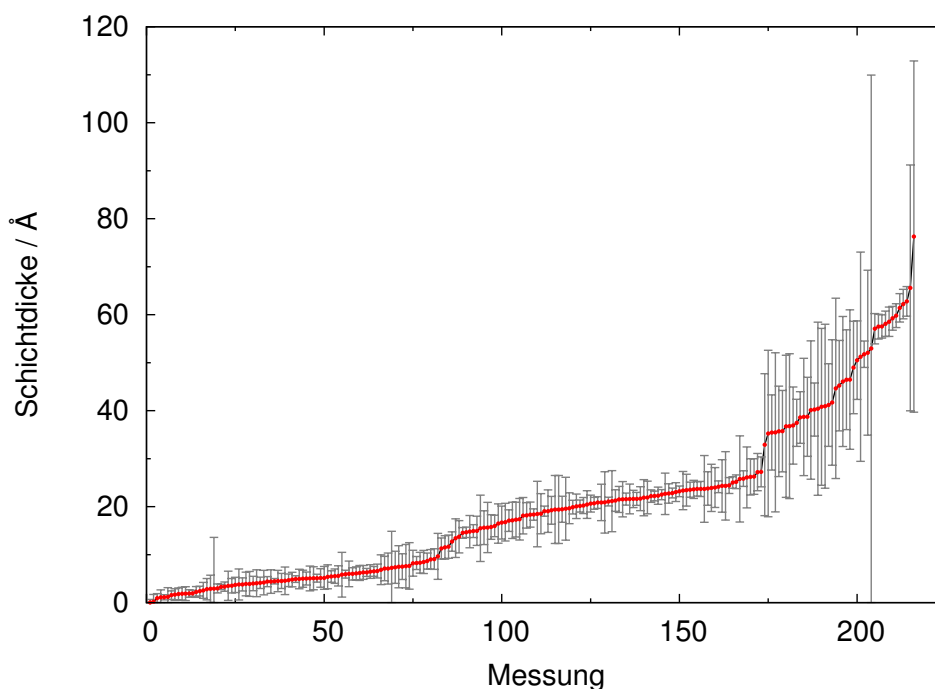


Abb. 117: Für **10**-Adsorbatschichten auf Au(111)-Oberflächen bestimmte ellipsometrische Schichtdicken. Die Adsorbatschichten wurden durch Einlegen der Substrate in 1 mM Lösungen in  $\text{CCl}_2\text{H}_2$  für 30 min präpariert.

den **10**-Molekülen stabilisiert werden. Rastertunnelmikroskopische Untersuchungen von **10**-, **11**- und **12**-Adsorbatschichten [236] bestätigen dieses Ergebnis. Im Gegensatz dazu konnten in entsprechenden Experimenten an **9**-Adsorbatschichten keine Anzeichen für die Bildung von Multischichten festgestellt werden.

### 9.3 (Photo)elektrochemische Untersuchungen

#### 9.3.1 4,8,12-tri-*n*-Propyl-4,8,12-Triazatriangulen

Zyklovoltammetrische Untersuchungen von **9**-Adsorbatschichten auf einkristallinen Au(111)-Oberflächen wurden in 0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durchgeführt. Für die Präparation dieser Schichten wurden zwei unterschiedliche Methoden verwendet. Zum einen wurden dem Elektrolyten **9**-Moleküle hinzugefügt, so daß der Adsorptionsprozeß in situ erfolgte, zum anderen wurden die Adsorbatschichten durch Einlegen der Au(111)-Kristalle in **9**-Lösungen ex situ präpariert. Die auf diese Arten hergestellten Adsorbatschichten weisen im wesentlichen identische elektrochemische Reaktivitäten auf.

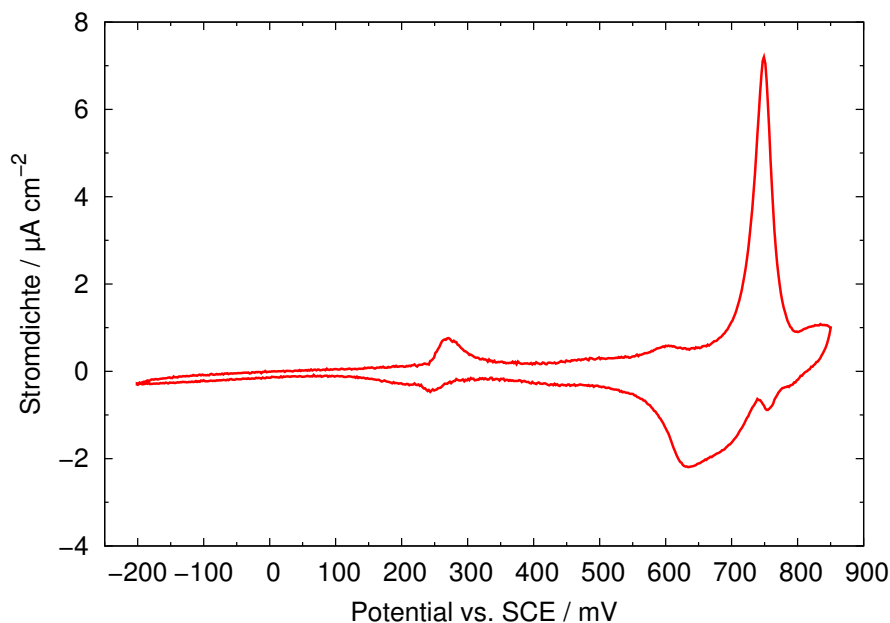


Abb. 118: Zyklovoltammogramm einer **9**-Adsorbatschicht auf einer Au(111)-Oberfläche in 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei einer Meßgeschwindigkeit von 20 mV/s.

In Abb. 118 ist das zyklische Voltammogramm einer ex situ präparierten **9**-Adsorbatschicht dargestellt. Bei einer Meßgeschwindigkeit von 20 mV/s wurden kathodische Peaks bei  $757 \pm 3$ ,  $651 \pm 14$  bzw.  $243 \pm 7$  mV und anodische Peaks bei  $274 \pm 4$ ,  $\approx 600$  bzw.  $743 \pm 8$  mV beobachtet. Die Ladungsdichte des anodischen Peaks bei 743 mV beträgt  $9.7 \pm 2.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Unter der Annahme eines Ein-Elektronen-Transferprozesses ergibt sich daraus ein Bedeckungsgrad von  $(1.00 \pm 0.26) \cdot 10^{-10} \text{ mol}/\text{cm}^2$ , welcher einer Fläche pro Molekül von  $165.4 \pm 42.7 \text{ \AA}^2$  entspricht. Dieser Bedeckungsgrad ist kleiner als der in rastertunnelmikroskopischen Untersuchungen bestimmte Wert von  $(1.67 \pm 0.05) \cdot 10^{-10} \text{ mol}/\text{cm}^2$  [236]. Aus diesem Grund erscheint es als wahrscheinlich, daß die Redoxpeaks bei 651 bzw. 743 mV durch Reaktionen an dem zentralen Kohlenstoffatom in der Triazatrianguleneinheit verursacht werden, da für Reaktionen an den Amingruppen (drei pro Molekül) deutlich geringere Bedeckungsgrade erwartet werden sollten. Der im Vergleich zu den rastertunnelmikroskopischen Untersuchungen niedrigere Bedeckungsgrad könnte damit erklärt werden, daß nur ein partieller Ladungstransfer stattfindet, oder, daß z. B. Hydrogensulfatanionen an den zentralen Kohlenstoffkationen adsorbieren und somit die Redoxreaktionen behindern. Die Doppelschichtkapazität der **9**-Adsorbatschichten wurde zwischen 25 und 75 mV bestimmt und beträgt  $5.8 \pm 2.6 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ .

### 9.3.2 1-Phenylethynyl-4,8,12-tri-*n*-propyl-4,8,12-Triazatriangulen

Bei den Untersuchungen von **10**-Adsorbatschichten auf einkristallinen Au(111)-Oberflächen in 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurden ähnliche Ergebnisse wie für **9**-Schichten erhalten. Die kathodischen Peaks wurden bei einer Meßgeschwindigkeit von 20 mV/s bei  $693 \pm 24$  bzw.  $270 \pm 31$  mV und die anodischen Peaks bei  $290 \pm 36$ ,  $\approx 600$  bzw.  $742 \pm 6$  mV festgestellt. Die Ladungsdichte des anodischen Peaks bei 742 mV beträgt  $3.5 \pm 1.0 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  und ist somit deutlich geringer als für **9**-Schichten. Dieses könnte einen Hinweis dafür darstellen, daß **10**-Moleküle instabil bezüglich der Phenylethynylgruppe sind. Die Doppelschichtkapazität wurde zwischen 25 und 75 mV bestimmt und beträgt  $17.4 \pm 4.1 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ . Sie ist erheblich größer als die von **9**-Schichten (Abs. 9.3.1).

### 9.3.3 1-((4-(Phenyldiazenyl)phenyl)ethynyl)-4,8,12-tri-*n*-propyl-4,8,12-Triazatriangulen

Die Adsorbatschichten von **11**-Molekülen auf einkristallinen Au(111)-Oberflächen wurden in 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sowie in 0.1 M NaClO<sub>4</sub> und Britton-Robinson-Puffer bei verschiedenen pH-Werten untersucht. Dabei wurde in allen Elektrolyten ein Paar von Redoxpeaks beobachtet, die durch die reduktive Protonierung bzw. oxidative Deprotonierung der Azobenzolgruppen in den Adsorbatschichten hervorgerufen werden.

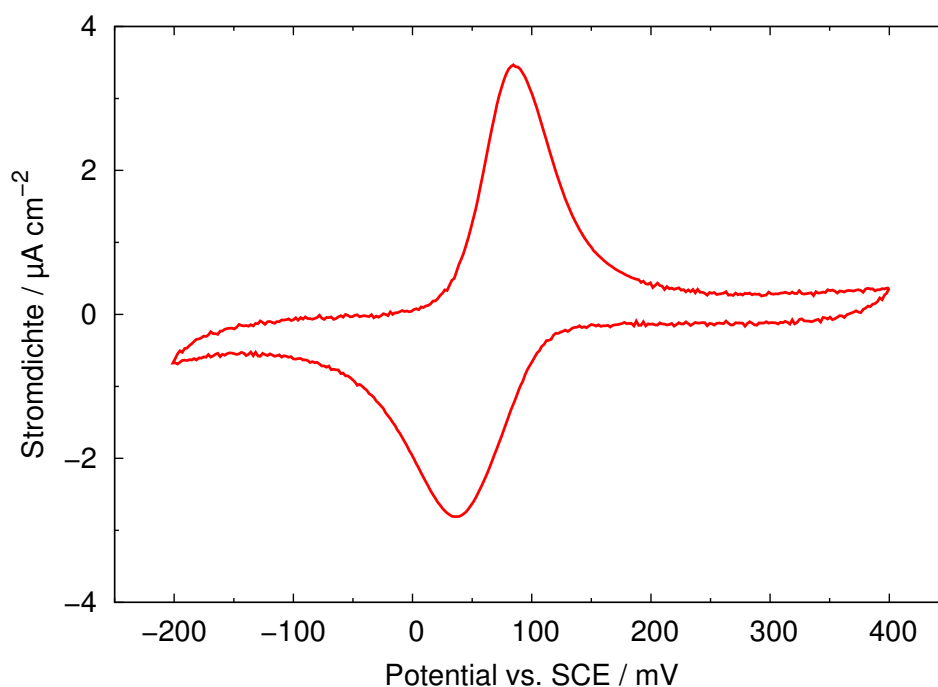


Abb. 119: Zyklovoltammogramm einer **11**-Adsorbatschicht auf einer Au(111)-Oberfläche in 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei einer Meßgeschwindigkeit von 20 mV/s.

Ein typisches zyklisches Voltammogramm einer **11**-Adsorbatschicht in 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ist in Abb. 119 dargestellt. Die bei den Untersuchungen in den unterschiedlichen Elektrolyten bestimmten Meßwerte der Potentiale, Ladungsdichten und Halbwertsbreiten der Redoxpeaks sowie der Doppelschichtkapazitäten können Tab. 22 entnommen werden. Die reduktive Protonierung der Azobenzolgruppe erfolgt bei ähnlichen Potentialen wie für **1**-Monoschichten (Abs. 5.4.1), allerdings wird die oxidative Deprotonierung bei deutlich negativeren Potentialen beobachtet. Dementsprechend ist die Reversibilität der Redoxreaktionen bei identischen pH-Werten größer als für **1**-Monoschichten. Die geringere kinetische Beeinträchtigung der oxidativen Deprotonierung wird vermutlich durch eine weniger dichtgepackte Struktur der **11**-Adsorbatschichten verursacht.

	0.1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.1 M NaClO <sub>4</sub> + B.-R.-Puffer (pH = 5.05)	0.1 M NaClO <sub>4</sub> + B.-R.-Puffer (pH = 7.03)
$E_{pc}$ / mV	86 ± 2	-275 ± 2	-435 ± 2
$E_{pa}$ / mV	38 ± 3	-92 ± 0	-84 ± 1
$\sigma_{pc}$ / $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	13.7 – 28.7	27.1	8.3
$\sigma_{pa}$ / $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	13.3 – 28.2	31.2	10.9
$\Delta E_{pc, 1/2}$ / mV	105 ± 6	110 ± 2	111 ± 0
$\Delta E_{pa, 1/2}$ / mV	75 ± 6	114 ± 0	124 ± 2
$\alpha z$		1.29 ± 0.27	0.72
$(1 - \alpha)z$		0.94 ± 0.06	0.78
$k_f$ / s <sup>-1</sup>		(12.5 ± 1.2) · 10 <sup>-3</sup>	(4.3 ± 0.4) · 10 <sup>-3</sup>
$k_b$ / s <sup>-1</sup>		(53.3 ± 1.4) · 10 <sup>-3</sup>	(2.3 ± 0.0) · 10 <sup>-3</sup>
$C_d$ / $\mu\text{F}/\text{cm}^2$	17.1 ± 2.0 (zw. 325 – 375 mV)	3.9 ± 0.1 (zw. 150 – 175 mV)	4.8 ± 0.3 (zw. 150 – 175 mV)

Tab. 22: Ergebnisse der zykovoltammetrischen Untersuchungen von **11**-Adsorbatschichten auf Au(111)-Oberflächen in 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sowie in 0.1 M NaClO<sub>4</sub> und Britton-Robinson-Puffer bei verschiedenen pH-Werten. Die Meßgeschwindigkeit betrug 20 mV/s.

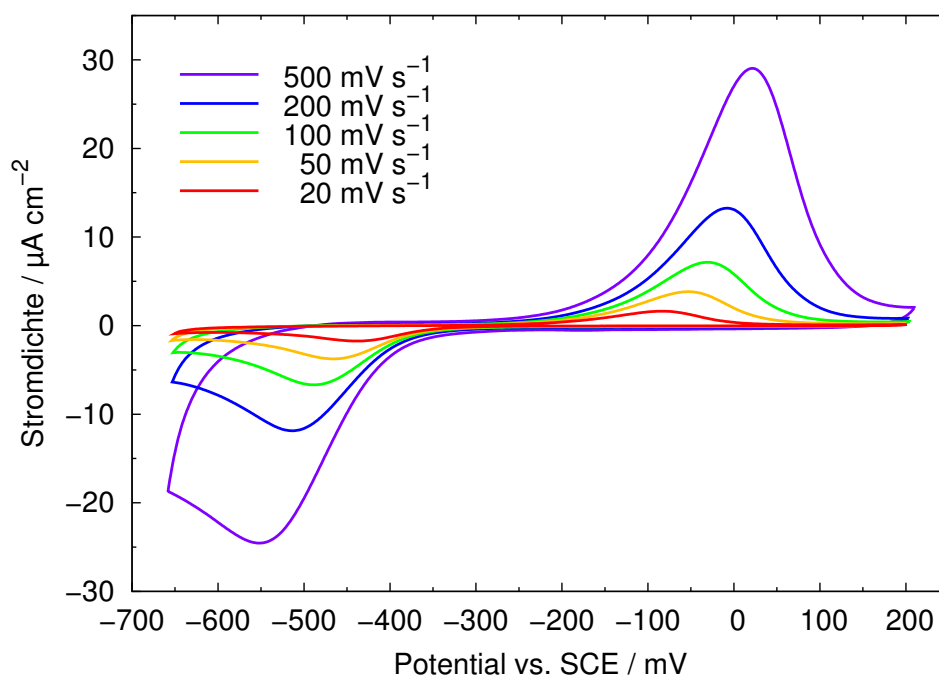


Abb. 120: Zyklovoltammogramme einer **11**-Adsorbatschicht auf einer Au(111)-Oberfläche in 0.1 M  $\text{NaClO}_4$  und Britton-Robinson-Puffer ( $\text{pH} = 7.03$ ) in Abhängigkeit von der Meßgeschwindigkeit.

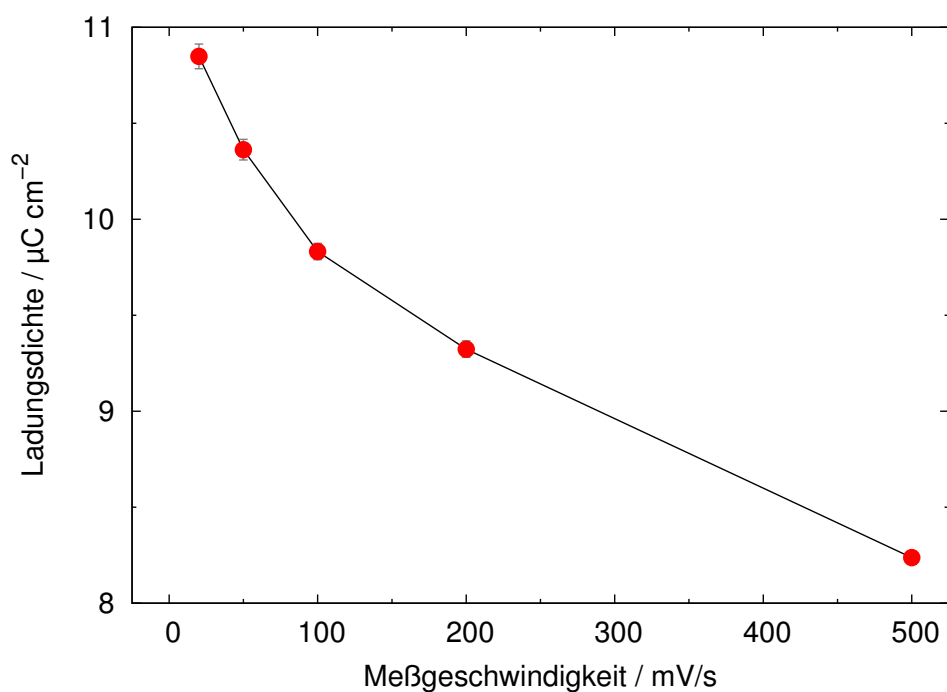


Abb. 121: Abhängigkeit der Ladungsdichte des anodischen Peaks von der Meßgeschwindigkeit für eine **11**-Adsorbatschicht auf einer Au(111)-Oberfläche in 0.1 M  $\text{NaClO}_4$  und Britton-Robinson-Puffer bei einem  $\text{pH}$ -Wert von 7.03.

Die Ladungsdichten der Redoxpeaks variieren für unter identischen Bedingungen präparierte Proben im Gegensatz zu den übrigen Meßgrößen relativ stark, was ein Anzeichen für eine inhomogene Struktur der **11**-Adsorbatschichten sowie die Bildung von Multischichten ist. Die Ladungsdichten sind nicht unabhängig von der Meßgeschwindigkeit (Abb. 120 und 121). Bei niedrigeren Meßgeschwindigkeiten werden größere Ladungsdichten gefunden. Daher scheint der Protonentransport in den **11**-Adsorbatschichten relativ langsam zu erfolgen. Außerdem wird wie auch für **1**-Monoschichten eine Abnahme der Ladungsdichte im Verlauf von mehreren Potentialzyklen festgestellt, die neben den schon für **1**-Monoschichten diskutierten Effekten möglicherweise auch durch die Desorption von **11**-Molekülen erklärt werden kann.

Die unter Verwendung der Laviron-Theorie (s. a. Abs. 5.4.1) bestimmten Werte von  $\alpha z$  bzw.  $(1 - \alpha)z$  (Tab. 22) deuten eher darauf hin, daß die Redoxreaktionen der Azobenzolgruppen in Zwei-Elektronen-Transferprozessen erfolgen, wobei allerdings bei höheren pH-Werten wiederum deutliche Abweichungen festgestellt werden können. Die Geschwindigkeitskonstanten der heterogenen Elektronentransferprozesse sind bei pH = 5.05 vergleichbar mit denen von **1**-Monoschichten, allerdings werden bei pH = 7.03 wesentlich größere Werte beobachtet, was durch geringere Behinderungen des Elektronentransports verursacht wird und einen weiteren Hinweis für die Abhängigkeit der Mechanismen der Redoxreaktionen von dem pH-Wert darstellt.

Unter der Annahme von Zwei-Elektronen-Transferreaktionen ergeben sich aus den bei den Messungen in 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bestimmten Ladungsdichten des anodischen Peaks Bedeckungsgrade zwischen  $0.57 \cdot 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup> (bzw. 146.8 Å<sup>2</sup> pro Molekül) und  $1.62 \cdot 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup> (bzw. 51.3 Å<sup>2</sup> pro Molekül), welche zum Teil deutlich größer sind als für ideale Monoschichten dieser Substanz zu erwarten wäre (vgl. mit Abs. 9.3.3). Dieses ist ein deutliches Anzeichen für die Bildung von Multischichten, wie sie auch in rastertunnelmikroskopischen Messungen nachgewiesen werden konnte [236].

Die Halbwertsbreiten der Redoxpeaks sind größer als unter idealen Bedingungen zu erwarten ist und ähneln denen von **1**-Monoschichten. Die in 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bestimmte Doppelschichtkapazität ist vergleichbar mit der von **10**-Adsorbatschichten (Abs. 9.3.2), unterscheidet sich allerdings stark von den in 0.1 M NaClO<sub>4</sub> und Britton-Robinson-Puffer bei höheren pH-Werten erhaltenen Meßwerten, was durch strukturelle Veränderungen der Adsorbatschichten bei unterschiedlichen Protonenkonzentrationen im Elektrolyten erklärt werden kann. Die in 0.1 M NaClO<sub>4</sub> und Britton-Robinson-Puffer bei verschiedenen pH-Werten bestimmten Doppelschichtkapazitäten sind deutlich geringer als die von **1**-Monoschichten und werden vermutlich durch eine größere Dicke der **1**-Adsorbatschichten bewirkt.



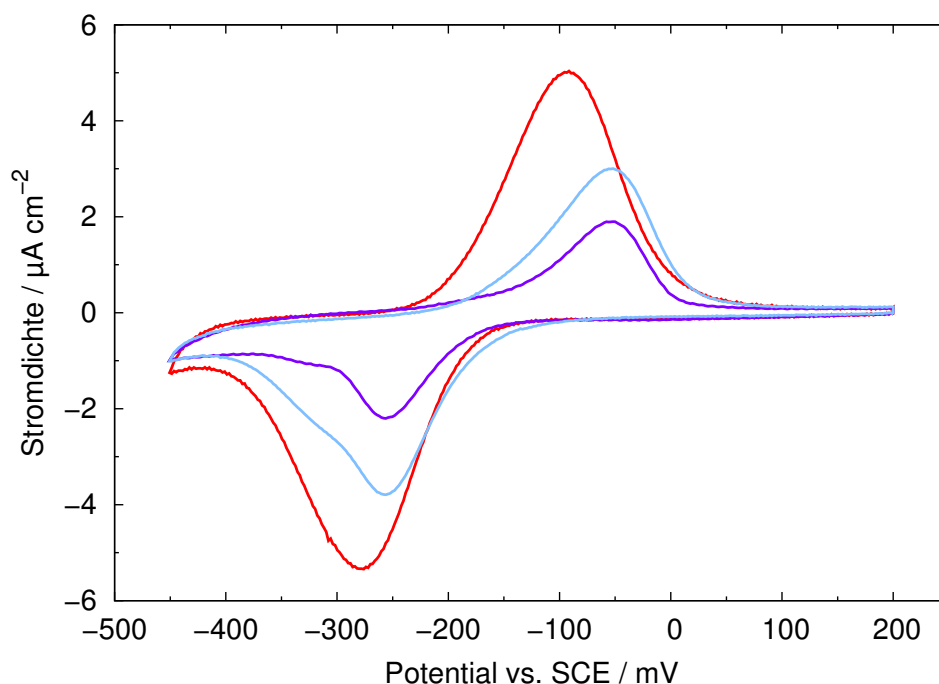


Abb. 122: Zyklovoltammogramme von **11**-Adsorbatschichten auf Au(111)-Oberflächen in 0.1 M NaClO<sub>4</sub> und Britton-Robinson-Puffer (pH = 5.05) bei einer Meßgeschwindigkeit von 20 mV/s. Die Proben wurden entweder in unbestrahlten (rot), mit UV-Licht (365 nm) bestrahlten (violett) oder mit blauem Licht (435 nm) bestrahlten Lösungen präpariert.

	unbestrahlt	365 nm	435 nm
$E_{pa}$ / mV	-92	$-54 \pm 2$	$-53 \pm 1$
$E_{pc}$ / mV	$-275 \pm 2$	$-258 \pm 2$	$-256 \pm 1$
$\sigma_{pa}$ / $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	31.2	9.7	17.8
$\sigma_{pc}$ / $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	27.1	7.2	18.9
$\Delta E_{pa, 1/2}$ / mV	$114 \pm 0$	$97 \pm 6$	$111 \pm 2$
$\Delta E_{pc, 1/2}$ / mV	$110 \pm 2$	$76 \pm 2$	$106 \pm 4$
$C_d$ / $\mu\text{F}/\text{cm}^2$	$3.9 \pm 0.1$	$4.0 \pm 0.2$	$4.5 \pm 0.5$

Tab. 23: Ergebnisse der zykvoltammetrischen Untersuchungen von **11**-Adsorbatschichten auf Au(111)-Oberflächen, die zum Teil in mit UV-Licht oder blauem Licht bestrahlten Lösungen präpariert wurden, in 0.1 M NaClO<sub>4</sub> und Britton-Robinson-Puffer (pH = 5.05) bei einer Meßgeschwindigkeit von 20 mV/s.

Bei Experimenten, in denen **11**-Adsorbatschichten untersucht wurden, die gegebenenfalls in mit UV-Licht (365 nm) oder blauem Licht (435 nm) bestrahlten Lösungen präpariert worden waren, konnten deutliche Veränderungen der elektrochemischen Reaktivität nachgewiesen werden. Die entsprechenden Zyklovoltammogramme sind in Abb. 122 und die Meßwerte der Potentiale, Ladungsdichten und Halbwertsbreiten der Redoxpeaks sowie der Doppelschichtkapazitäten in Tab. 23 dargestellt. Für die in mit UV-Licht bzw. blauem Licht bestrahlten Lösungen präparierten Adsorbatschichten werden im Gegensatz zu den in unbestrahlten Lösungen hergestellten Schichten, für die ein Paar von gaußförmigen Redoxpeaks gefunden wird, asymmetrische Redoxpeaks beobachtet, die offensichtlich durch die Überlagerung zweier elektrochemischer Prozesse bewirkt werden. Da die Halbwertsbreiten der Redoxpeaks für die in unbestrahlten Lösungen präparierten Proben deutlich größer sind als für die in mit UV-Licht bestrahlten Lösungen hergestellten Proben, werden sie vermutlich ebenfalls durch Überlagerung dieser beiden Prozesse verursacht. Die Form der Redoxpeaks kann unter der Annahme erklärt werden, daß sich die relativen Konzentrationen dieser beiden Spezies bei der Bestrahlung verändern. Aus diesem Grund werden die beiden Redoxreaktionen mit der reduktiven Protonierung und der oxidativen Deprotonierung der trans- bzw. cis-konfigurierten Azobenzoleinheiten in der Adsorbatschicht assoziiert, wobei die Reduktion des trans-Isomers bei einem um  $18.5 \pm 4.2$  mV negativeren Potential und die Oxidation bei einem um  $38.0 \pm 2.8$  mV negativeren Potential erfolgen als die des cis-Isomers. Es ist allerdings unklar, warum für die in mit UV-Licht bzw. blauem Licht bestrahlten Lösungen präparierten Adsorbatschichten ähnliche elektrochemische Reaktivitäten beobachtet wurden. Vielleicht wurde bei der Bestrahlung mit blauem Licht neben der cis-trans-Isomerisation auch der umgekehrte Prozeß angeregt, so daß eine größere Konzentration der cis-konfigurierten Moleküle in den Adsorbatschichten als bei unbestrahlten Proben resultierte (vgl. Abs. 9.1). Die Veränderungen der elektrochemischen Reaktivität für die in bestrahlten Lösungen präparierten Proben könnten außerdem durch andere Effekte wie z. B. Photobleaching verursacht werden. Auch bei diesen Experimenten zeigen die Ladungsdichten relativ große Variationen, weshalb es nicht möglich ist, etwaige photoinduzierte Veränderungen nachzuweisen.

Desweiteren konnten photoinduzierte Veränderungen der elektrochemischen Reaktivität von **11**-Adsorbatschichten auch direkt nachgewiesen werden. In einem entsprechenden Experiment (Abb. 123) wurde von positiveren Potentialen als denen der Redoxpeaks ausgehend der Meßbereich im Verlauf von mehreren Potentialzyklen iterativ zu negativeren Potentialen vergrößert, so daß er sich schließlich teilweise in den kathodischen Peak hinein erstreckte. Danach wurde diese Messung unter Bestrahlung der Probe mit UV-Licht bzw. blauem Licht wiederholt. Wie für die Monoschichten der azobenzolhaltigen Ether (Abs. 7.3.2, 8.1.1.1, 8.1.1.2, 8.1.2.2 und 8.1.3.2) wird bei der Bestrahlung mit UV-Licht eine Verschiebung der Redoxpeaks zu positiveren Potentialen sowie eine Vergrößerung der Ladungsdichte des anodischen Peaks im Vergleich zu der unbestrahlten Probe beobachtet. Die Zyklovoltammogramme, die während der Bestrahlung der Probe mit blauem

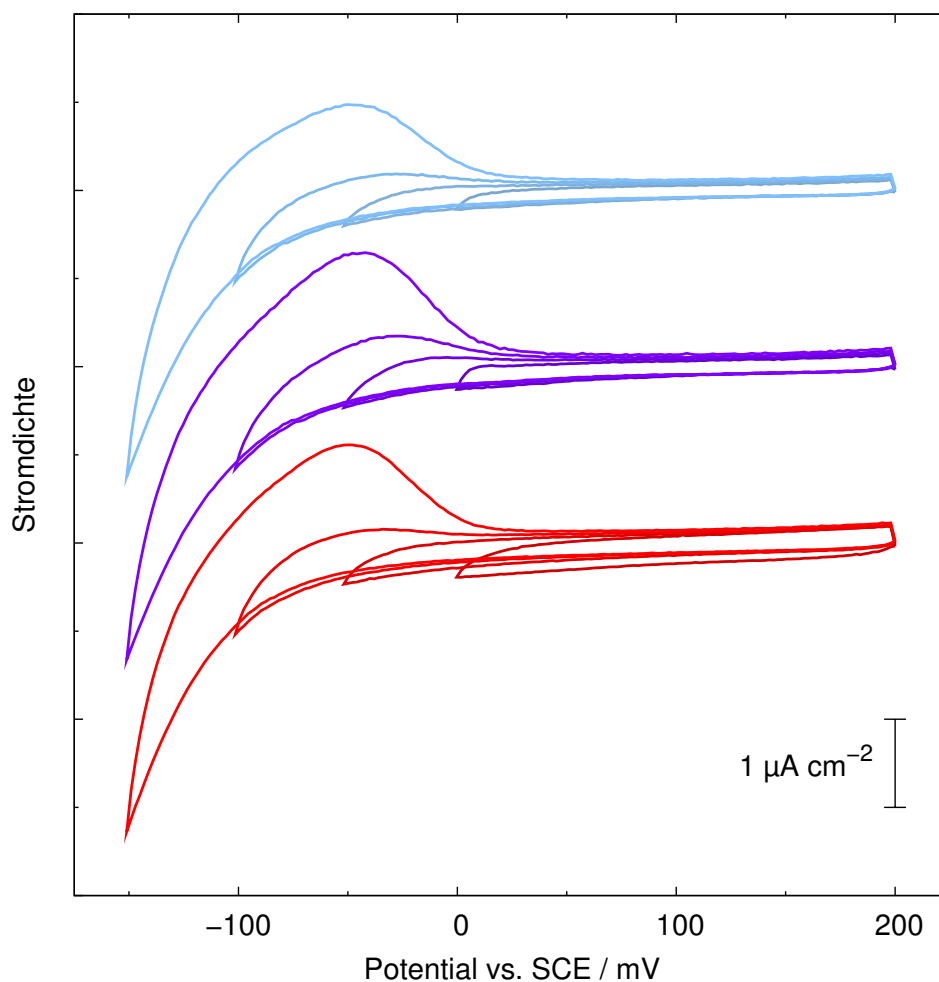


Abb. 123: Zyklovoltammogramme einer **11**-Adsorbatschicht auf einer Au(111)-Oberfläche in 0.1 M NaClO<sub>4</sub> und Britton-Robinson-Puffer (pH = 4.99) bei einer Meßgeschwindigkeit von 20 mV/s. Die Probe wurde während der Messungen zum Teil bestrahlt (rot: unbestrahlt, violett: mit UV-Licht (365 nm) bestrahlt, blau: mit blauem Licht (435 nm) bestrahlt).

Licht erhalten wurden, sind vergleichbar mit denen für die unbestrahlte Probe. Diese Effekte können analog zu den für die Monoschichten der azobenzolhaltigen Ether beobachteten Veränderungen durch die trans-cis-Isomerisation der Azobenzolgruppen in der Adsorbatschicht erklärt werden.

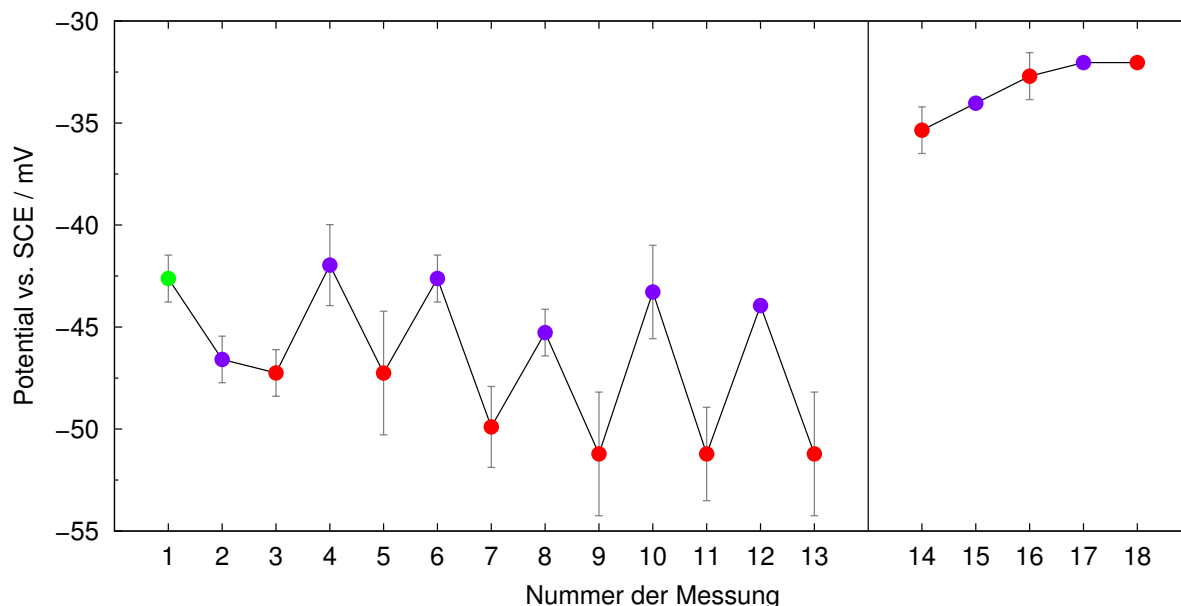


Abb. 124: Veränderungen des Potentials des anodischen Peaks in Zyklovoltammogrammen einer **11**-Adsorbatschicht auf einer Au(111)-Oberfläche in 0.1 M NaClO<sub>4</sub> und Britton-Robinson-Puffer (pH = 5.01) bei einer Meßgeschwindigkeit von 20 mV/s. Aus experimentellen Gründen wurden die für die einzelnen Messungen in drei Potentialzyklen bestimmten Potentiale gemittelt. Vor jeder zykovoltammetrischen Messung wurde die Probenoberfläche für 5 min entweder mit UV-Licht (365 nm) bestrahlt oder nicht bestrahlt. Die Probe wurde gegebenenfalls während der Messung weiter bestrahlt (grün: anfänglicher Zustand, unbestrahlte Probe, violett: mit UV-Licht bestrahlte Probe, rot: unbestrahlte Probe). Zwischen der 13. und der 14. Messung wurde der Potentialbereich von -150 bis 200 mV auf -500 bis 200 mV vergrößert. Bei der ersten Messung unter UV-Bestrahlung wurde eine Blende zwischen der Lichtquelle und der elektrochemischen Zelle angebracht.

In einem weiteren Experiment wurde die Reversibilität der photoinduzierten trans-cis- sowie der elektrochemisch induzierten cis-trans-Isomerisationsreaktion untersucht. Dazu wurden mehrere zyklische Voltammogramme mit jeweils drei Potentialzyklen in einem Bereich zwischen -150 und 200 mV (d. h. teilweise in den kathodischen Peak hinein) aufgezeichnet und die Probe zwischen diesen Messungen abwechselnd für fünf Minuten mit UV-Licht (365 nm) bestrahlt oder nicht bestrahlt. Die Probe wurde gegebenenfalls auch während der Messungen weiter bestrahlt. Anschließend wurde der Meßbereich auf -500 bis 200 mV (d. h. über den gesamten kathodischen Peak) vergrößert und weitere Messungen durchgeführt. Die Mittelwerte der Potentiale sowie die in den einzelnen Potentialzyklen bestimmten Ladungsdichten des anodischen Peaks sind in Abb. 124 und 125 dargestellt.

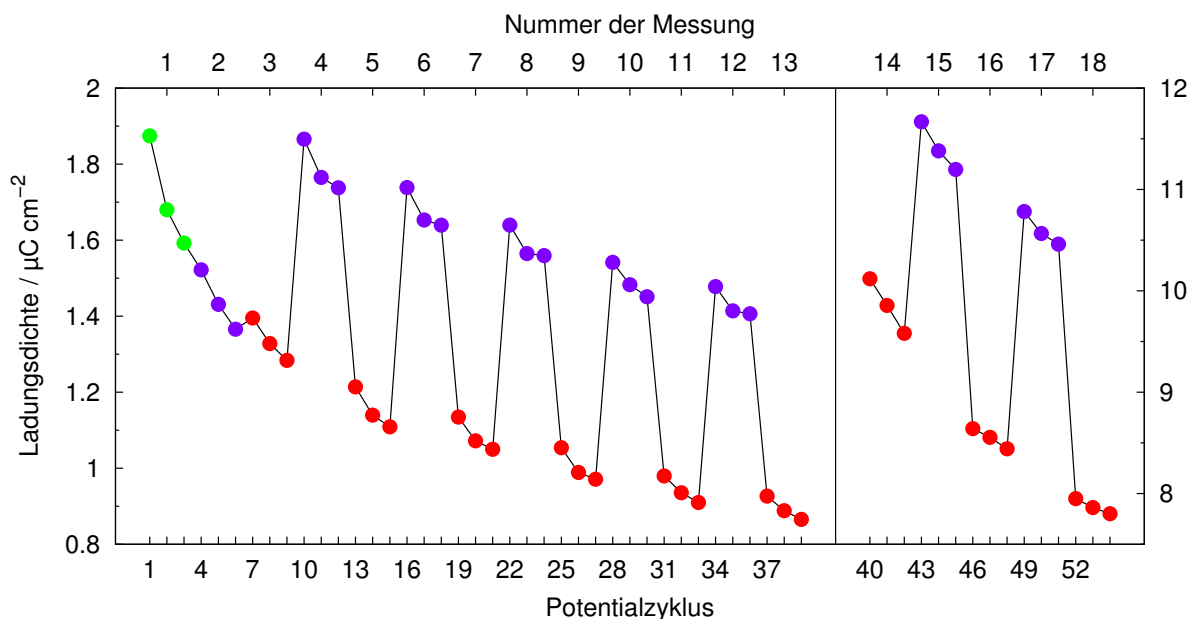


Abb. 125: Veränderungen der Ladungsdichte des anodischen Peaks in Zyklovoltammogrammen einer **11**-Adsorbatschicht auf einer Au(111)-Oberfläche in 0.1 M NaClO<sub>4</sub> und Britton-Robinson-Puffer (pH = 5.01) bei einer Meßgeschwindigkeit von 20 mV/s. Vor jeder zykovoltammetrischen Messung wurde die Probenoberfläche für 5 min entweder mit UV-Licht (365 nm) bestrahlt oder nicht bestrahlt. Die Probe wurde gegebenenfalls während der Messung weiter bestrahlt (grün: anfänglicher Zustand, unbestrahlte Probe, violett: mit UV-Licht bestrahlte Probe, rot: unbestrahlte Probe). Zwischen der 13. und der 14. Messung wurde der Potentialbereich von –150 bis 200 mV auf –500 bis 200 mV vergrößert. Bei der ersten Messung unter UV-Bestrahlung wurde eine Blende zwischen der Lichtquelle und der elektrochemischen Zelle angebracht.

Im Verlauf der Messungen, die teilweise in den kathodischen Peak hinein erfolgten (Messungen 1 bis 13), wurde für die unbestrahlte Probe eine geringe Abnahme des anodischen Peakpotentials festgestellt. Bei der Bestrahlung der Probe mit UV-Licht konnte eine deutliche Verschiebung der Redoxpeaks zu positiveren Potentialen nachgewiesen werden, die für den anodischen Peak im Mittel  $5.2 \pm 3.3$  mV betrug. Nach der Bestrahlung ergab sich eine Verschiebung der Redoxpeaks zu negativeren Potentialen um  $5.9 \pm 2.8$  mV. Diese Veränderungen verliefen somit nahezu vollständig reversibel. Im Gegensatz dazu wurden bei den Messungen, die über den gesamten Reduktionspeak erfolgten (Messungen 14 bis 18), bei UV-Bestrahlung keine Verschiebungen der Redoxpeaks gefunden.

Die Ladungsdichte des anodischen Peaks nahm für die unbestrahlte Probe während der Messungen exponentiell ab. Bei der Bestrahlung der Probe mit UV-Licht wurde bei den Messungen, die teilweise in den kathodischen Peak hinein erfolgten, eine Vergrößerung der Ladungsdichte um durchschnittlich  $0.59 \pm 0.02 \mu\text{C/cm}^2$  (ein Faktor von  $1.56 \pm 0.06$ ) beobachtet. In den ersten Potentialzyklen nach UV-Bestrahlung ergab sich eine Verringerung der Ladungsdichte um  $0.40 \pm 0.21 \mu\text{C/cm}^2$  (ein Faktor von  $1.39 \pm 0.21$ ) und in

den zweiten Zyklen nach UV-Bestrahlung eine Verringerung um  $0.54 \pm 0.03 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  (ein Faktor von  $1.54 \pm 0.05$ ). Es konnte also wie in den Untersuchungen der Monoschichten der azobenzolhaltigen Ether (Abs. 7.3.2, 8.1.1.1, 8.1.1.2, 8.1.2.2 und 8.1.3.2) eine Hysterese festgestellt werden. Bei den Messungen, die über den gesamten kathodischen Peak erfolgten, wurden deutlich größere Ladungsdichten bestimmt. Bei der Bestrahlung mit UV-Licht konnte sowohl für den kathodischen als auch für den anodischen Peak eine Zunahme der Ladungsdichte beobachtet werden. Diese betrug für den anodischen Peak  $2.21 \pm 0.18 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  (ein Faktor von  $1.25 \pm 0.04$ ). Die Vergrößerungen der Ladungsdichten wurden zu einem wesentlichen Teil durch Zunahmen der Stromdichten in den positiven Flanken der Redoxpeaks hervorgerufen. Dieses erklärt auch, warum keine Verschiebungen der Redoxpeaks beobachtet werden konnten. In den ersten Potentialzyklen nach UV-Bestrahlung ergab sich eine Veränderung der Ladungsdichte des anodischen Peaks um  $-2.53 \pm 0.03 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  (ein Faktor von  $1.31 \pm 0.01$ ) und in den zweiten Potentialzyklen nach UV-Bestrahlung eine um  $-2.62 \pm 0.03 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  (ein Faktor von  $1.32 \pm 0.02$ ). Die Isomerisationsreaktionen verliefen somit nahezu vollständig reversibel.

	$\Delta E_{pa} / \text{mV}$			$\Delta \sigma_{pa} / \mu\text{C}/\text{cm}^2$	
	aus $\rightarrow$ UV	UV $\rightarrow$ aus	aus $\rightarrow$ UV	UV $\rightarrow$ aus, 1. Zyklus	UV $\rightarrow$ aus, 2. Zyklus
5.01	$5.2 \pm 2.3$	$-5.9 \pm 2.8$	$0.59 \pm 0.02$	$-0.40 \pm 0.21$	$-0.54 \pm 0.03$
7.03	$2.2 \pm 0.3$	$-2.1 \pm 1.5$	$0.17 \pm 0.09$	$-0.51 \pm 0.08$	$-0.51 \pm 0.06$

Tab. 24: Die in den Isomerisationsexperimenten beobachteten Veränderungen des Potentials sowie die Differenzen der Ladungsdichte des anodischen Peaks in Zyklovoltammogrammen von **11**-Adsorbatschichten auf Au(111)-Oberflächen in 0.1 M  $\text{NaClO}_4$  und Britton-Robinson-Puffer bei pH-Werten von 5.01 bzw. 7.03. Die Meßgeschwindigkeit betrug 20 mV/s.

Die in mehreren derartigen Isomerisationsexperimenten von **11**-Adsorbatschichten in 0.1 M  $\text{NaClO}_4$  und Britton-Robinson-Puffer bei unterschiedlichen pH-Werten (pH = 5.01 bzw. 7.03) bestimmten mittleren Veränderungen des Potentials sowie Differenzen der Ladungsdichte des anodischen Peaks sind in Tab. 24 dargestellt. Die Untersuchungen erfolgten in Potentialbereichen, die sich nur teilweise in den kathodischen Peak hinein erstreckten. Die Veränderungen sind bei dem niedrigeren pH-Wert deutlich stärker ausgeprägt als bei dem höheren. Dieses Verhalten entspricht dem von gemischten Monoschichten von **6** und *n*-Butanthiol (s. Abs. 7.3.2).

### 9.3.4 1-((4-((4-Iodphenyl)diazenyl)phenyl)ethinyl)-4,8,12-tri-*n*-propyl-4,8,12-Triazatriangulen

$\Delta E_{pa} / \text{mV}$		$\Delta \sigma_{pa} / \mu\text{C}/\text{cm}^2$		
aus $\rightarrow$ UV	UV $\rightarrow$ aus	aus $\rightarrow$ UV	UV $\rightarrow$ aus, 1. Zyklus	UV $\rightarrow$ aus, 2. Zyklus
$2.6 \pm 5.0$	$-4.6 \pm 4.1$	$0.45 \pm 0.27$	$-0.17 \pm 0.02$	$-0.25 \pm 0.05$

Tab. 25: Die in den Isomerisationsexperimenten beobachteten Veränderungen des Potentials sowie die Differenzen der Ladungsdichte des anodischen Peaks in Zyklovoltammogrammen von **12**-Adsorbatschichten auf Au(111)-Oberflächen in 0.1 M NaClO<sub>4</sub> und Britton-Robinson-Puffer (pH = 5.01). Die Meßgeschwindigkeit betrug 20 mV/s.

Das elektrochemische Verhalten von **12**-Adsorbatschichten auf einkristallinen Au(111)-Oberflächen wurde in 0.1 M NaClO<sub>4</sub> und Britton-Robinson-Puffer bei einem pH-Wert von 5.01 untersucht. Es ähnelt sehr stark dem von **11**-Adsorbatschichten (Abs. 9.3.3). Wiederum kann ein Paar von Redoxpeaks nachgewiesen werden, das durch die Reduktion bzw. Oxidation der Azobenzolgruppen in den Adsorbatschichten hervorgerufen wird. Der kathodische Peak wird bei  $-318 \pm 25$  mV und der anodische Peak bei  $17 \pm 3$  mV beobachtet. Die Peakseparation ist somit deutlich größer als für **11**-Schichten. Dieser Unterschied entspricht dem für **1**- und **2**-Monoschichten bei diesem pH-Wert (s. Abs. 5.4.1 bzw. 6.2.1.1). Die Ladungsdichte des kathodischen Peaks liegt zwischen 2.1 und 13.7  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  und die des anodischen Peaks zwischen 10.0 und 19.3  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Als Halbwertsbreiten werden für den kathodischen Peak  $213 \pm 2$  mV und für den anodischen Peak  $219 \pm 20$  mV erhalten. Die Doppelschichtkapazität von **12**-Schichten wurde typischerweise zwischen 150 und 175 mV bestimmt und beträgt  $5.4 \pm 1.0$   $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ . Sie entspricht der von **11**-Adsorbatschichten.

Desweiteren wurden analoge Untersuchungen der Isomerisationsreaktionen durchgeführt, wie sie schon für **11**-Adsorbatschichten diskutiert wurden. Bei Messungen, die in einem Potentialbereich erfolgten, der nur teilweise in den kathodischen Peak hineinreicht, wurde der anodische Peak zunächst bei  $-39 \pm 4$  mV beobachtet. Seine Ladungsdichte betrug dabei 1.24  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Bei der Bestrahlung mit UV-Licht (365 nm) wurden ähnliche Veränderungen der Potentiale der Redoxpeaks sowie Differenzen der Ladungsdichte des anodischen Peaks festgestellt wie für **11**-Adsorbatschichten (s. Tab. 25).

## 9.4 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

### 9.4.1 Infrarotspektroskopie

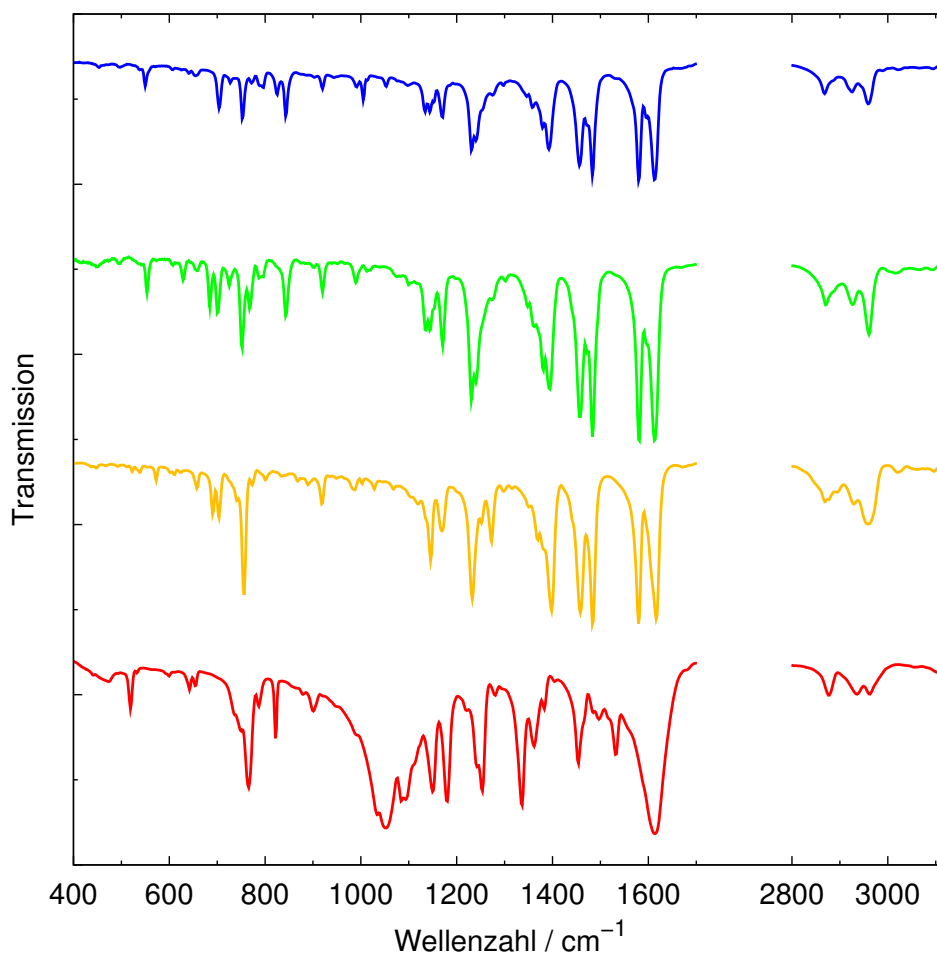


Abb. 126: Infrarottransmissionsspektren von **9** (rot), **10** (gelb), **11** (grün) bzw. **12** (blau) in KBr-Preßlingen.

Die Infrarottransmissionsspektren von **9**, **10**, **11**, **12** sind in Abb. 126 und die Zuordnung der Spektrallinien ist in Tab. 26 bzw. Tab. 44 und 45 im Anhang dargestellt. In dem Spektrum von **9** können im Vergleich zu denen der übrigen, am zentralen Kohlenstoffatom substituierten Verbindungen deutliche Unterschiede festgestellt werden. Die Spektren jener Substanzen unterscheiden sich nur in einem sehr geringen Maße, wobei die Differenzen zwischen dem von **10** und denen der beiden azobenzolhaltigen Substanzen (**11** und **12**) vergleichsweise stark ausgeprägt sind.

Die Spektren der Triazatriangulenderivate werden hauptsächlich durch Valenz- und Deformationsschwingungen der aromatischen Kohlenstoffatome sowie durch Deformations- und Rockingschwingungen der aromatischen CH-Einheiten verursacht. Außerdem können in ihnen Schwingungen der Amingruppen sowie Valenz- und Deformationsschwingungen der Propylketten beobachtet werden. Daneben können in den Spektren der beiden azo-



benzolphaltigen Verbindungen Valenzschwingungen der trans-konfigurierten NN-Gruppe nachgewiesen werden. Die Spektren der azobenzolphaltigen Substanzen ähneln denen der azobenzolphaltigen Amide (Abs. 6.3.1) und Ether (Abs. 8.2.1), weisen allerdings im Detail deutliche Unterschiede auf. Eine vertiefende Diskussion soll hier nicht erfolgen.

9	10	11	12		9	10	11	12	
$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Zuordnung				$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Zuordnung			
442	438			$\delta_{\text{oop}}(\text{CC})$	1094	1105	1099	1097	$\rho(\text{CH}), \nu(\text{CN}), 18a, 18b$
	447	447	453	$\delta_{\text{oop}}(\text{CC}), \delta_{\text{ip}}(\text{CC}), 16a, 16b$		1119	1119		$\rho(\text{CH}), \nu((\text{CH}_2)_n), \delta_{\text{ip}}(\text{CH}), \nu(\text{CN}), 1, 18a, 18b$
474	469			$\delta_{\text{oop}}(\text{CC}), \delta_{\text{ip}}(\text{CC}), 16a, 16b$			1136	1134	$\rho(\text{CH}), \nu((\text{CH}_2)_n), \delta_{\text{ip}}(\text{CH}), \nu(\text{CN}), 1$
	492	496	496	$\delta_{\text{oop}}(\text{CC}), \delta_{\text{ip}}(\text{CC}), 16b$		1146	1144	1144	$\rho(\text{CH}), \nu((\text{CH}_2)_n), \delta_{\text{ip}}(\text{CH}), \nu(\text{CN}), 1$
519	511			$\delta_{\text{oop}}(\text{CC}), \delta_{\text{ip}}(\text{CC}), 16b$					$\rho(\text{CH}), \nu((\text{CH}_2)_n), \delta_{\text{ip}}(\text{CH}), \nu(\text{CN}), 1$
532	523			$\delta_{\text{oop}}(\text{CC}), \delta_{\text{ip}}(\text{CC})$	1150			1152	$\rho(\text{CH}), \nu((\text{CH}_2)_n), \delta_{\text{ip}}(\text{CH}), \nu(\text{CN}), 1$
	538		538	$\delta_{\text{oop}}(\text{CC})$					$\rho(\text{CH}), \nu((\text{CH}_2)_n), \delta_{\text{ip}}(\text{CH}), \nu(\text{CN}), 1$
	554	554	550	$\delta_{\text{oop}}(\text{CC}), 16b$		1169	1171	1171	$\rho(\text{CH}), \nu((\text{CH}_2)_n), \delta_{\text{ip}}(\text{CH}), \nu(\text{CN}), 9a$
600	573								$\rho(\text{CH}), \delta_{\text{ip}}(\text{CH}), \nu(\text{CN})$
	602				1180			1184	$\rho(\text{CH}), \delta_{\text{ip}}(\text{CH}), \nu(\text{CN}), 14$
	611	608	608	$\delta_{\text{ip}}(\text{CC}), 6b$			1198	1198	$\rho(\text{CH}), \delta_{\text{ip}}(\text{CH}), \nu(\text{CN}), 14$
	623		625	$\delta_{\text{ip}}(\text{CC})$	1221				$\rho(\text{CH}), \delta_{\text{ip}}(\text{CH}), \nu(\text{CN}), 14$
	631	629		$\delta_{\text{ip}}(\text{CC})$		1233	1231	1231	$\rho(\text{CH}), \delta_{\text{ip}}(\text{CH}), \nu(\text{CN}), 14$
642			640	$\delta_{\text{ip}}(\text{CC})$			1240	1240	$\rho(\text{CH}), \delta_{\text{ip}}(\text{CH}), \nu(\text{CN}), 14$
654	658	658	654			1252			$\rho(\text{CH}), \delta_{\text{ip}}(\text{CH}), 14$
	691	685		$\nu(\text{CC}), \delta_{\text{oop}}(\text{CH}), 4, 6a$	1254	1252			$\rho(\text{CH}), \delta_{\text{ip}}(\text{CH}), 14$
	704	700	704	$\nu(\text{CC}), \delta_{\text{oop}}(\text{CH}), 4, 6a, 6b$	1281	1273	1273	1275	$\rho(\text{CH}), 3, 14$
		725	727	$\delta_{\text{oop}}(\text{CH}), 4, 6a, 6b$		1298	1302	1298	$\tau(\text{CH}_2), \rho(\text{CH}), \delta(\text{CH}_2), 3, 14$
	741			$\delta_{\text{oop}}(\text{CH}), 6a, 6b, 11$					$\delta(\text{CH}_2), 14$
750	756	752	752	$\delta_{\text{oop}}(\text{CH}), 6a, 6b$		1315			$\delta(\text{CCH}), \delta(\text{CH}_2)$
766	773	768	772	$\delta_{\text{oop}}(\text{CH}), 6a, 6b$	1337				$\beta_s(\text{CH}_2), \delta(\text{CH}_2)$
787		787	789	$\delta_{\text{oop}}(\text{CH}), 6a, 6b$		1350	1348	1346	$\beta_s(\text{CH}_2), \delta(\text{CH}_2)$
	800	797	797	$\nu((\text{CH}_2)_n), \delta_{\text{oop}}(\text{CH}), 6a, 6b$	1362		1362	1358	$\beta_s(\text{CH}_2), \delta(\text{CH}_2)$
						1369	1371		$\delta_s(\text{CH}_3), \beta_s(\text{CH}_2), \delta(\text{CH}_2)$
822			826	$\nu((\text{CH}_2)_n), \delta_{\text{oop}}(\text{CH})$	1383	1383	1381	1379	$\delta_s(\text{CH}_3), \beta_s(\text{CH}_2), \delta(\text{CH}_2)$
	835	843	843	$\nu((\text{CH}_2)_n), \delta_{\text{oop}}(\text{CH}), 10a$	1404	1398	1395	1393	$\beta_s(\text{CH}_2), \delta(\text{CH}_2), 19b$
	868		876	$\nu((\text{CH}_2)_n), \delta_{\text{oop}}(\text{CH}), 5, 17a, 17b$	1454	1458	1458	1456	$\nu(\text{CC}), \delta_{\text{as}}(\text{CH}_3), \sigma_s(\text{CH}_2), \delta(\text{CH}_2), 19a, 19b$
880	889		887	$\nu((\text{CH}_2)_n), \delta_{\text{oop}}(\text{CH}), 5, 17a, 17b$			1472		$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3), \delta_s(\text{CH}_2), \nu(\text{CC}), \sigma_s(\text{CH}_2), \delta(\text{CH}_2), \nu(\text{NN}), \text{trans}, 18b?, 19a, 19b$
901		903	903	$\nu((\text{CH}_2)_n), \delta_{\text{oop}}(\text{CH}), 5, 17a, 17b$	1485	1483	1483	1483	$\nu(\text{CC}), \delta(\text{CH}_2)$
	918	920	920		1497				$\nu(\text{CC})$
	935	939	943		1531				
	949	951		17a		1580	1582	1580	$\nu(\text{CC}), 8a, 8b$
		966		5, 17a				1597	$\nu(\text{CC}), 8a, 8b, \text{h. H.}$
	988	989	991	$\delta_{\text{ip}}(\text{CH}), 12$	1614	1616	1612	1612	$\nu(\text{CC}), 8a, 8b, \text{h. H.}$
	1003		1005	$\rho(\text{CH}), \delta_{\text{ip}}(\text{CH}), 12$		1672	1666		$\text{h. H.}$
		1013	1013	$\rho(\text{CH}), \delta_{\text{ip}}(\text{CH}), 12, 18a$		2868	2870	2868	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
		1020		$\rho(\text{CH}), \delta_{\text{ip}}(\text{CH}), \nu(\text{CN}), 18a$	2878	2876			$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
1034	1028			$\rho(\text{CH}), \delta_{\text{ip}}(\text{CH}), \nu(\text{CN})$		2893			$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
1051	1045		1053	$\rho(\text{CH}), \nu(\text{CCC}), \nu(\text{CN})$	2936	2928	2926	2926	
	1069			$\rho(\text{CH}), \nu(\text{CCC}), \delta_{\text{ip}}(\text{CH}), \nu(\text{CN}), 1, 18a, 18b$	2963	2959	2961	2959	$\nu_s(\text{CH}_3)$
				$\rho(\text{CH}), \nu(\text{CCC}), \delta_{\text{ip}}(\text{CH}), \nu(\text{CN}), 1, 18a, 18b$				2990	
	1078	1076	1076	$\rho(\text{CH}), \nu(\text{CCC}), \delta_{\text{ip}}(\text{CH}), \nu(\text{CN}), 1, 18a, 18b$	3057	3021	3017	3022	$\nu(\text{CH}), 20a, 20b$
				$\rho(\text{CH}), \nu(\text{CCC}), \delta_{\text{ip}}(\text{CH}), \nu(\text{CN}), 1, 18a, 18b$		3061	3067	3065	$\nu(\text{CH}), 20a, 20b$
1084		1084	1084	$\rho(\text{CH}), \nu(\text{CCC}), \delta_{\text{ip}}(\text{CH}), 18a, 18b$		3078			$\nu(\text{CH}), 13, 20a, 20b$
					3105	3096	3094	3094	$20a, 20b$

Tab. 26: Zuordnung der Spektrallinien in den Infrarotspektren von **9**, **10**, **11** bzw. **12** in KBr-Preßlingen.

## 9.4.2 Raman-Spektroskopie

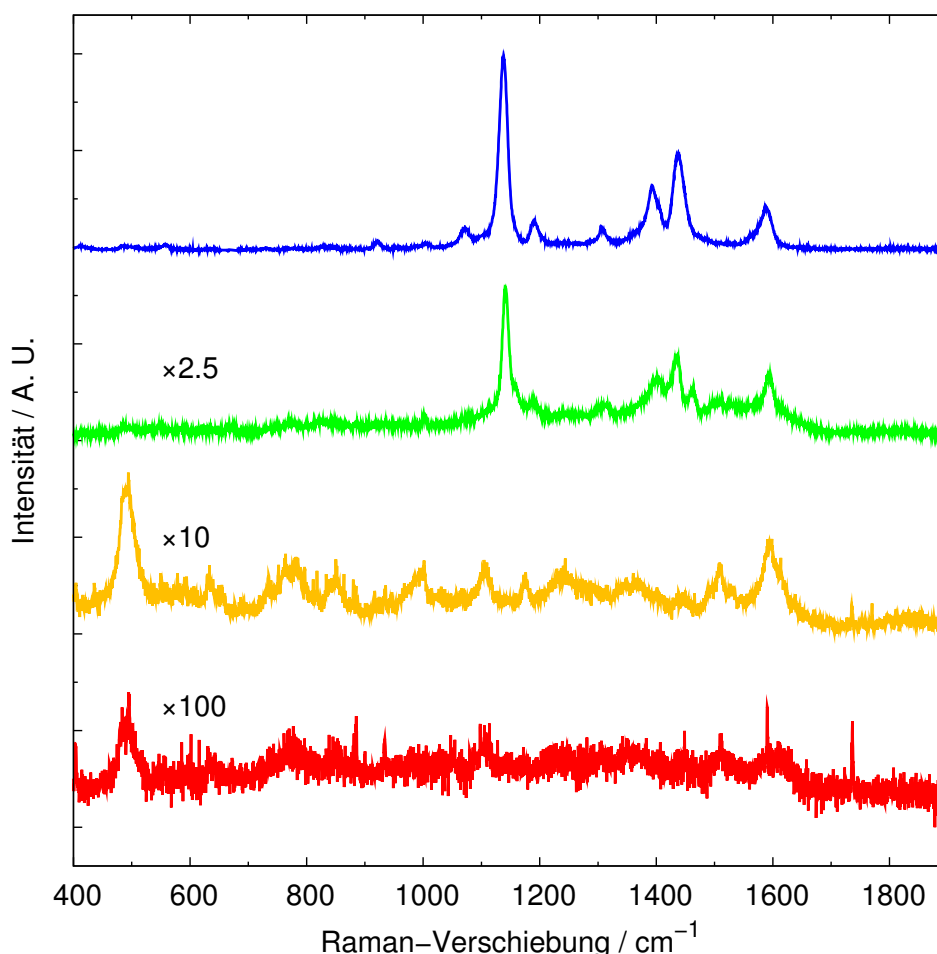


Abb. 127: Gap-Mode-SERS-Spektren von **9**- (rot), **10**- (gelb)-, **11**- (grün) und **12**-Adsorbatschichten (blau) auf Arrandees ( $\lambda_{\text{ex}} = 647.1 \text{ nm}$ ,  $P_{\text{ex}} = 10 \text{ mW}$ , Meßdauer: 10 min).

Die Gap-Mode-SERS-Spektren von **9**-, **10**-, **11**- und **12**-Adsorbatschichten auf (111)-orientierten Au-Substraten (Arrandees) sind in Abb. 127 und 128 dargestellt. Die Spektren der **9**- und **10**-Schichten unterscheiden sich deutlich von denen der beiden anderen, azobenzolhaltigen Substanzen. Sie besitzen eine nahezu identische Struktur, in der zwischen  $490$  und  $1600 \text{ cm}^{-1}$  eine Vielzahl von nahe beieinander liegenden Spektrallinien beobachtet werden können, weshalb der Untergrund in diesem Bereich größer zu sein scheint als in dem übrigen Spektrum. Außerdem existieren in den Spektren der Triaza-triangulenderivate ein Paar von Spektrallinien bei ungefähr  $2200 \text{ cm}^{-1}$  (s. Abb. 128). Der deutlichste Unterschied zwischen den Spektren der **9**- und **10**-Adsorbatschichten ist, daß für **9** wesentlich geringere Intensitäten als für **10** gefunden werden. Bei der Anregung der Raman-Streuung mit Licht einer Wellenlänge von  $\lambda_{\text{ex}} = 647.1 \text{ nm}$  wurde für die **9**-Adsorbatschicht für die Schwingungsbande bei  $495 \text{ cm}^{-1}$  eine Intensität

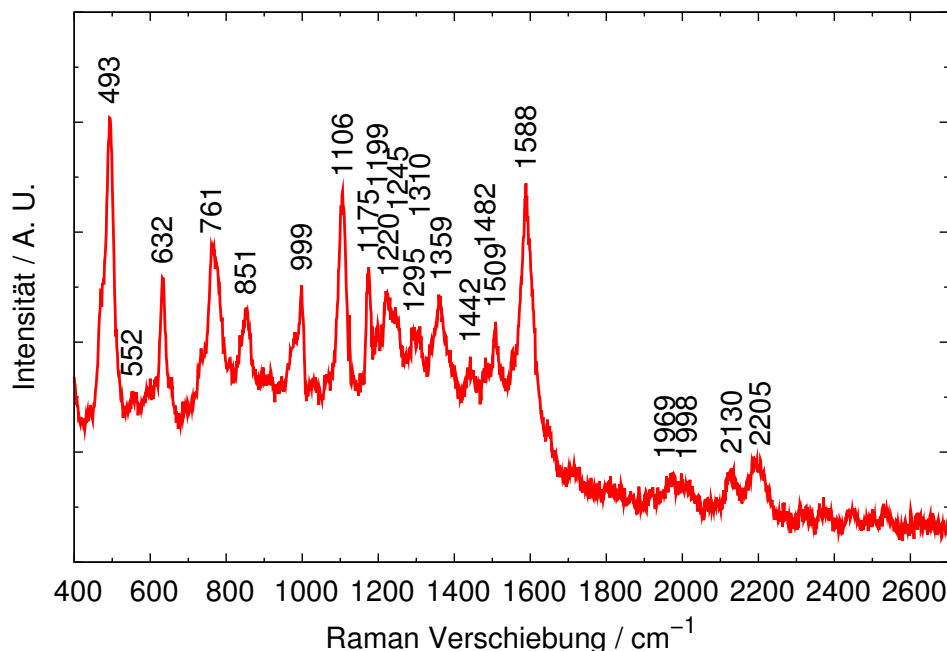


Abb. 128: Gap-Mode-SERS-Spektrum einer **10**-Adsorbatschicht auf einem Arrandee ( $\lambda_{\text{ex}} = 632.8 \text{ nm}$ ,  $P_{\text{ex}} = 0.02 \text{ mW}$ , Meßdauer: 30 min). Die Intensität der Spektrallinie bei  $493 \text{ cm}^{-1}$  beträgt  $3.9 \text{ s}^{-1}$ .

von  $0.2 \text{ s}^{-1}$  erhalten, wohingegen für die **10**-Schicht für diese Bande eine Intensität von  $2.6 \text{ s}^{-1}$  bestimmt wurde. Eine Zuordnung der in den Spektren dieser beiden Substanzen gefundenen Banden ist in Tab. 27 bzw. Tab. 57 und 58 im Anhang dargestellt. Die Spektrallinien werden im wesentlichen durch Schwingungen der aromatischen Gruppen in der Triazatrianguleneinheit hervorgerufen.

Im Gegensatz dazu ähneln die Gap-Mode-SERS-Spektren der azobenzolhaltigen Triazatriangulenderivate denen der azobenzolhaltigen Amide (Abs. 5.5.2 bzw. 6.3.2) und Ether (Abs. 7.5.1 bzw. 8.2.2). Da sowohl in den Spektren der KBr-Preßlinge als auch in denen der Gap-Mode-SERS-Proben für die azobenzolhaltigen Triazatriangulenderivate deutlich höhere Intensitäten als für **9** bzw. **10** erhalten werden, folgt, daß die Azobenzolgruppe einen wesentlich besseren Raman-Streuer darstellt als die Triazatrianguleneinheit. Dementsprechend ergibt sich eine ähnliche Zuordnung der Schwingungsbanden in den Spektren von **11** und **12** (Tab. 27 sowie Tab. 59 und 60 im Anhang) wie für die anderen Arten von azobenzolhaltigen Verbindungen. Wiederum liegen die Azobenzolgruppen in den Adsorbatschichten in trans-Konfiguration vor. Für die Orientierung der Benzolgruppen in den Schichten gelten die gleichen Überlegungen wie für die Monoschichten der anderen azobenzolhaltigen Verbindungen (s. z. B. Abs. 5.5.2).

9	10	11	—	12		Zuordnung
$\tilde{\nu}$ / $\text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}$ / $\text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu}$ / $\text{cm}^{-1}$	$I_{\text{rel}}$	$\tilde{\nu}$ / $\text{cm}^{-1}$	$I_{\text{rel}}$	
262	262			361	0.008	2 ( $a_1$ ), 15 ( $b_2$ )
376	376					2, 7a, 20a ( $a_1$ )
403				406	0.023	2, 7a ( $a_1$ ), 7b ( $b_2$ )
484		487	0.071	484	0.017	7a ( $a_1$ ), 7b ( $b_2$ )
495	494					16b ( $b_2$ ), 20a ( $a_1$ )
		552	0.046	557	0.024	16b ( $b_2$ ), 20a ( $a_1$ )
631	631			628	0.009	6b, 15 ( $b_2$ )
	666	664	0.063			4 ( $b_1$ ), 6a ( $a_1$ )
	735			731	0.009	6a ( $a_1$ ), 6b ( $b_2$ )
	764	768	0.054	768	0.011	6a ( $a_1$ ), 6b ( $b_2$ )
777	782					6a ( $a_1$ ), 6b ( $b_2$ )
				823	0.017	6a ( $a_1$ ), 6b ( $b_2$ ), 10a ( $a_2$ ), 17b ( $b_1$ )
845	850	844	0.043			5 ( $b_1$ )
885	880					5, 17b ( $b_1$ )
				922	0.040	5 ( $b_1$ )
934	935					
	1001	1002	0.094	1004	0.022	12, 18a ( $a_1$ )
				1073	0.098	1, 12, 18a ( $a_1$ ), 14, 18b ( $b_2$ )
1111	1104					1, 18a ( $a_1$ ), 18b ( $b_2$ )
		1140	1.000	1137	1.000	1, 9a ( $a_1$ )
	1176					9a ( $a_1$ )
		1191	0.131	1190	0.124	8a, 9a ( $a_1$ )
	1229					14 ( $b_2$ )
	1244					14 ( $b_2$ )
		1314	0.081	1305	0.090	3, 14 ( $b_2$ )
	1348					3, 14 ( $b_2$ )
	1370					14 ( $b_2$ )
				1392	0.303	19b ( $b_2$ )
	1401	1403	0.275			19a ( $a_1$ ), 19b ( $b_2$ )
	1438	1433	0.435	1437	0.478	18b, 19b ( $b_2$ ), 19a ( $a_1$ )
		1463	0.182			18b, 19b ( $b_2$ ), 19a ( $a_1$ )
				1471	0.045	19a ( $a_1$ ), 19b ( $b_2$ )
				1484	0.027	19a ( $a_1$ ), 19b ( $b_2$ )
1512	1509	1512	0.065			18a, 19a ( $a_1$ )
		1527	0.054			19a ( $a_1$ )
	1598	1593	0.266	1588	0.207	8a, 9a ( $a_1$ ), 8b ( $b_2$ )
1609						8a ( $a_1$ ), 8b ( $b_2$ )

Tab. 27: Zuordnung der Spektrallinien in Gap-Mode-SERS-Spektren von **9**-, **10**-, **11**- bzw. **12**-Adsorbatschichten auf Arrandees ( $\lambda_{\text{ex}} = 647.1 \text{ nm}$ ) bzgl. der Normalschwingungen der Benzolgruppen.

Das Gap-Mode-SERS-Spektrum der **11**-Adsorbatschicht weist eine große Ähnlichkeit mit denen der Monoschichten der Amide und Ether auf, die nicht an der Azobenzolfunktionalität substituiert sind (**1**, **5** bzw. **7**), wohingegen das Spektrum der **12**-Schicht dem der Monoschicht des an der Azobenzolfunktionalität mit einem Iodatom substituierten Amids (**2**) gleicht. In Abb. 129 sind die Gap-Mode-SERS-Spektren der **1**- und **2**-Monoschichten sowie der **11**- und **12**-Adsorbatschichten dargestellt.

In dem Gap-Mode-SERS-Spektrum der **11**-Adsorbatschicht wird eine Bande bei  $1002 \text{ cm}^{-1}$  und in dem der **12**-Schicht eine bei  $1073 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Außerdem werden in den Spektren der beiden Substanzen im Bereich zwischen  $1375$  und  $1500 \text{ cm}^{-1}$  deutliche Unterschiede gefunden. Daneben weist die Spektrallinie bei  $1590 \text{ cm}^{-1}$  für **11** eine höhere Intensität auf als für **12**. Wiederum können in den entsprechenden SERS-Spektren keine Schwingungsbanden festgestellt werden. Durch Vergleich der intensivsten Bande in dem Spektrum von **11** bei  $1140 \text{ cm}^{-1}$  mit dem mittleren Rauschen in dem SERS-Spektrum kann eine minimale Gap-Mode-SERS-Verstärkung von 210 abgeschätzt werden. Wie auch für die azobenzolhaltigen Amide werden in den Spektren der iod-

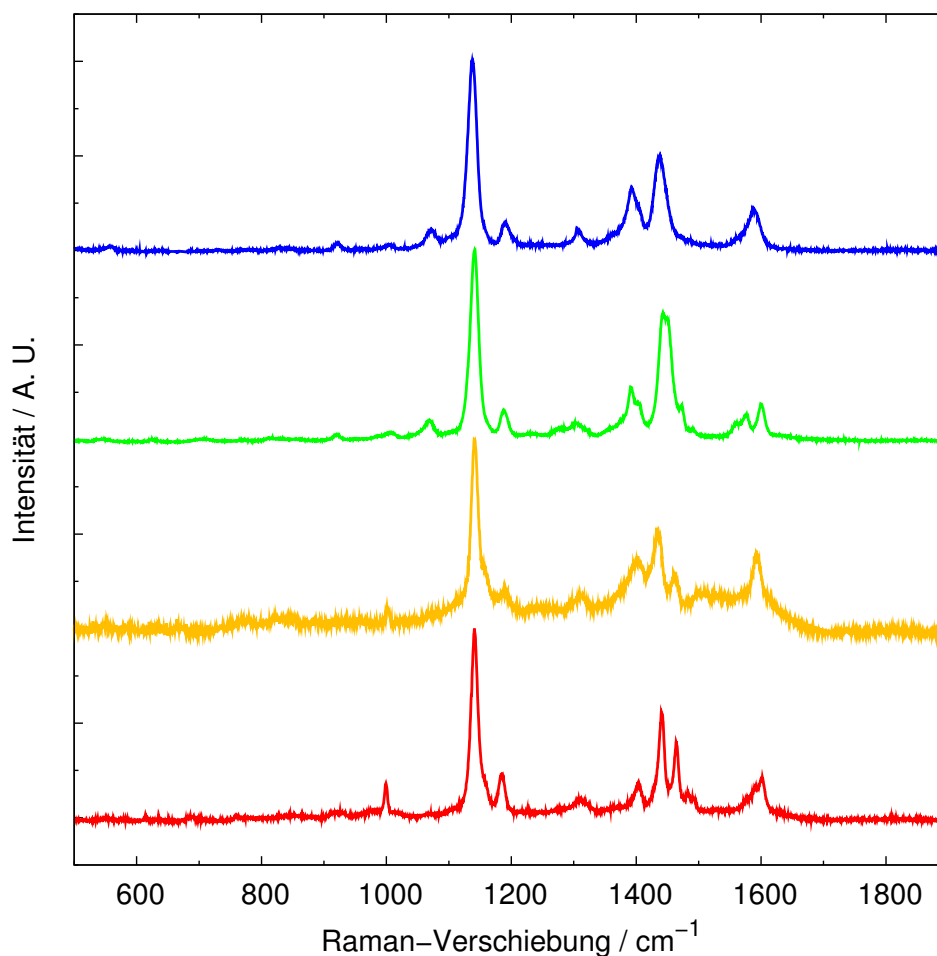


Abb. 129: Gap-Mode-SERS-Spektren von **1**- (rot), **11**- (gelb), **2**- (grün) und **12**-Adsorbatschichten (blau) auf Arrandees ( $\lambda_{\text{ex}} = 647.1 \text{ nm}$ ,  $P_{\text{ex}} = 10 \text{ mW}$ , Meßdauer: 10 min) Die Spektren wurden auf den Peak bei  $1140 \text{ cm}^{-1}$  normiert.

haltigen Verbindung (**12**) höhere Intensitäten gefunden. Die Intensität der Spektrallinie bei  $1141 \text{ cm}^{-1}$  beträgt für **11**  $9.0 \text{ s}^{-1}$  und für **12**  $31.8 \text{ s}^{-1}$ . Dieses entspricht einer relativen Verstärkung um einen Faktor von 3.5.

Das Spektrum der **11**-Adsorbatschicht unterscheidet sich von dem der **1**-Monoschicht dadurch, daß keine Schwingungsbanden bei  $1482$  und  $1490 \text{ cm}^{-1}$  existieren und Banden bei  $1511$  und  $1532 \text{ cm}^{-1}$  festgestellt werden können. Außerdem wird in dem Spektrum der **11**-Adsorbatschicht nur eine Spektrallinie bei  $1591 \text{ cm}^{-1}$  mit einer vergleichsweise hohen Intensität gefunden, wohingegen in dem der **1**-Monoschicht zwei Spektrallinien bei  $1593$  und  $1602 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden können. Die Intensität der Spektrallinie bei  $1141 \text{ cm}^{-1}$  beträgt für **11**  $9.0 \text{ s}^{-1}$  und für **1**  $28.0 \text{ s}^{-1}$ .

Die Gap-Mode-SERS-Spektren der **12**- und **2**-Schichten ähneln einander sehr stark. Wesentliche Unterschiede sind, daß für **2** eine zusätzliche Spektrallinie bei  $1284 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden kann, daß für **12** in dem Bereich zwischen  $1375$  und  $1500 \text{ cm}^{-1}$  vier Banden und für **2** fünf Banden festgestellt werden, sowie, daß für **12** eine Spektrallinie

bei  $1588\text{ cm}^{-1}$  existiert und für **2** drei Spektrallinien bei  $1561$ ,  $1577$  und  $1600\text{ cm}^{-1}$ . Die Spektrallinien bei  $1070$  und  $1390\text{ cm}^{-1}$  sind charakteristisch für die iodhaltigen Verbindungen. Die Intensität der Spektrallinie bei  $1139\text{ cm}^{-1}$  beträgt für **12**  $31.8\text{ s}^{-1}$  und für **2**  $44.2\text{ s}^{-1}$ .

Die Intensitäten der Schwingungsbanden in den Gap-Mode-SERS-Spektren der Adsorbatschichten der azobenzolhaltigen Triazatriangulenderivate sind im Vergleich zu denen der azobenzolhaltigen Amide geringer, allerdings ähneln sie denen der azobenzolhaltigen Ether. Dieses kann durch die geringen Konzentrationen der Azobenzolgruppen (s. Abs. 9.3.3 und 9.3.4) in den Adsorbatschichten sowie die vergleichsweise großen Schichtdicken (s. a. Abs. 9.2) erklärt werden.

Die relativen Intensitäten der Banden in den Spektren der beiden azobenzolhaltigen Triazatriangulenderivate in KBr-Preßlingen und der Gap-Mode-SERS-Proben weisen ähnliche Abhängigkeiten von der Wellenlänge der anregenden Strahlung wie die der anderen Arten von Substanzen auf, allerdings werden bei den für die KBr-Preßlinge bestimmten absoluten Intensitäten Abweichungen festgestellt (Abb. 130). Insbesondere werden bei  $\lambda_{\text{ex}} = 488.0\text{ nm}$  relativ geringe Intensitäten beobachtet, was vermutlich durch die im Vergleich zu den anderen Klassen von Verbindungen deutlich unterschiedliche elektronische Absorption der Triazatriangulenderivate (Abs. 9.1) verursacht wird. Die SERS-Verstärkungsfaktoren für die **11**- und **12**-Adsorbatschichten betragen bei  $\lambda_{\text{ex}} = 1064\text{ nm}$  für die intensivste Spektrallinie bei  $1144\text{ cm}^{-1}$  jeweils ca. 0.1. Im Gegensatz dazu werden für die beiden Substanzen bei  $\lambda_{\text{ex}} = 647.1\text{ nm}$  für diese Spektrallinie Verstärkungsfaktoren von 330 bzw. 100 und bei  $\lambda_{\text{ex}} = 568.2\text{ nm}$  von 1700 bzw. 560 festgestellt. Diese sind wesentlich größer als die für die Monoschichten der Verbindungen der anderen Klassen bestimmten Werte. Wie für **2**-Monoschichten werden auch für **12**-Schichten vergleichsweise geringe Verstärkungsfaktoren beobachtet. Wiederum können im Vergleich zwischen den Gap-Mode-SERS-Spektren und den entsprechenden Spektren der KBr-Preßlinge Unterschiede festgestellt werden, die vermutlich durch die Orientierung der Moleküle in den Monoschichten hervorgerufen werden.

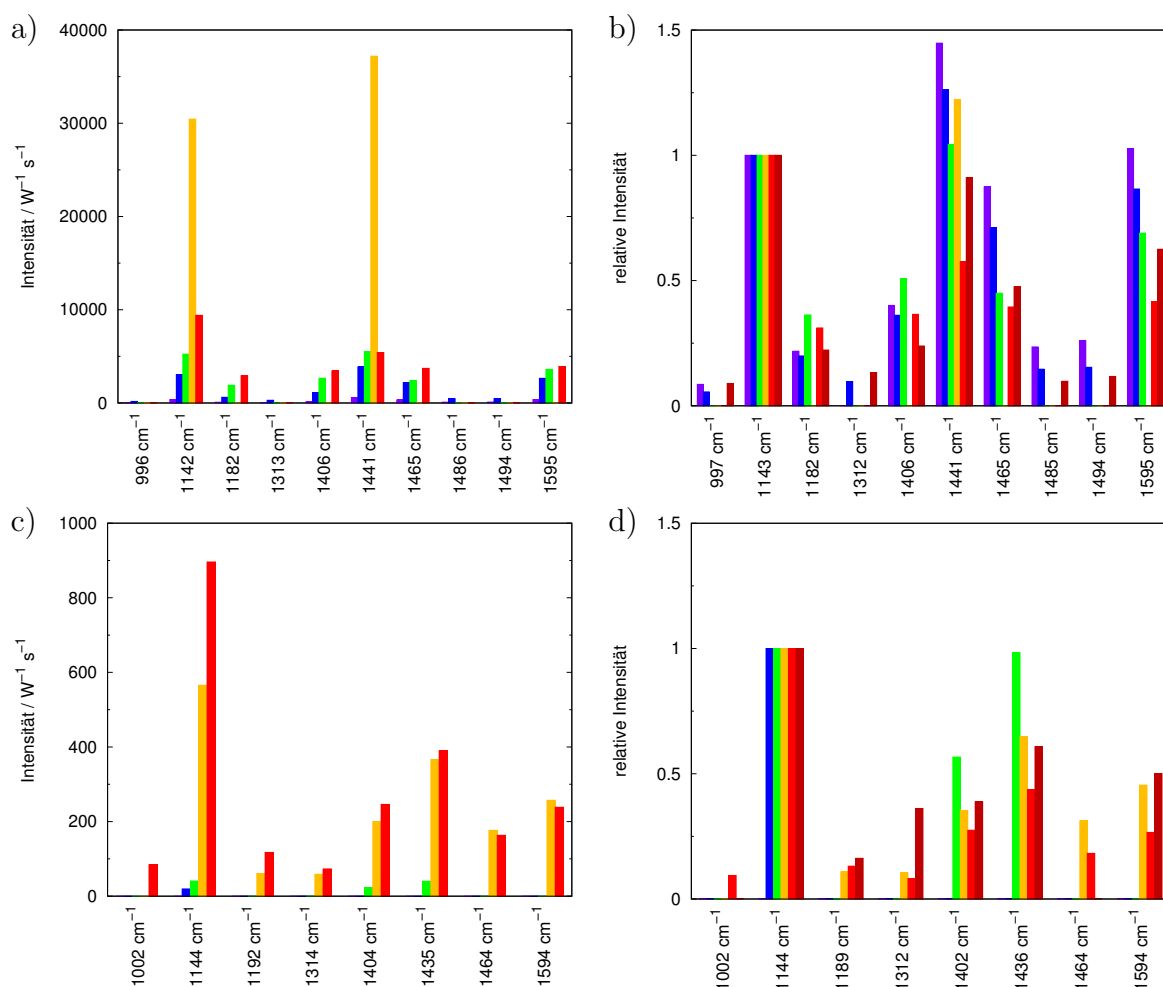


Abb. 130: a) Intensitäten der Spektrallinien von **11** in einem KBr-Preßling in Abhängigkeit von der Wellenlänge der anregenden Strahlung. b) entsprechende auf die Bande bei 1143  $\text{cm}^{-1}$  normierte relative Intensitäten. In dieser Abbildung sind außerdem die relativen Intensitäten der Spektrallinien von kristallinem **1** bei  $\lambda_{\text{ex}} = 1064.0 \text{ nm}$  dargestellt. c) Intensitäten der Spektrallinien einer Gap-Mode-SERS-Probe einer **11**-Adsorbatschicht auf einem Arrandee in Abhängigkeit von der Wellenlänge der anregenden Strahlung. d) entsprechende auf die Bande bei 1144  $\text{cm}^{-1}$  normierte relative Intensitäten (violett:  $\lambda_{\text{ex}} = 454.5 \text{ nm}$ , blau:  $\lambda_{\text{ex}} = 488.0 \text{ nm}$ , grün:  $\lambda_{\text{ex}} = 514.5 \text{ nm}$ , gelb:  $\lambda_{\text{ex}} = 568.2 \text{ nm}$ , rot:  $\lambda_{\text{ex}} = 647.1 \text{ nm}$ , dunkelrot:  $\lambda_{\text{ex}} = 1064.0 \text{ nm}$ ). Da die Spektren bei  $\lambda_{\text{ex}} = 1064.0 \text{ nm}$  mit einem anderen Spektrometer gemessen wurden, sind die absoluten Intensitäten nicht direkt vergleichbar. Aus diesem Grund wurden diese Spektren nur in der Darstellung der relativen Intensitäten berücksichtigt. Die angegebenen Raman-Verschiebungen der Spektrallinien sind gemittelte Werte, weshalb sich für die unterschiedlichen Abbildungen geringe Abweichungen ergeben können.

## 10 Vergleichende Diskussion

In diesem Abschnitt werden zunächst die strukturellen Eigenschaften der Adsorbatschichten der azobenzolhaltigen Amide, Ether und Triazatriangulenderivate dargestellt. Anschließend werden die Resultate der Raman-spektroskopischen Untersuchungen sowie der elektrochemischen Messungen erläutert. Danach erfolgt eine Diskussion der Photoisomerisierbarkeit der Adsorbatschichten.

### 10.1 Struktur der Adsorbatschichten

Die strukturellen Eigenschaften der Adsorbatschichten der azobenzolhaltigen Amide und Ether unterschieden sich deutlich von denen der azobenzolhaltigen Triazatriangulenderivate. Deshalb werden diese beiden Arten von Adsorbatschichten separat diskutiert.

#### 10.1.1 Azobenzolhaltige Amide und Ether

Die azobenzolhaltigen Amide und Ether adsorbieren auf Au-Substraten unter Ausbildung von starken chemischen Bindungen über das S-Atom und verhalten sich somit erwartungsgemäß wie *n*-Alkylthiole [1–4]. Dieses wird durch das Verschwinden der Schwingungsbande der SH-Gruppe in den Gap-Mode-SERS-Spektren ersichtlich. Außerdem deutet die Konstanz der in den elektrochemischen Experimenten bestimmten Ladungsdichten der Redoxpeaks bei unterschiedlichen Meßgeschwindigkeiten auf chemisch gebundene Adsorbate hin, was auch den Ergebnissen vorheriger Untersuchungen von Monoschichten azobenzolhaltiger Amide und Ether entspricht [115–117, 119, 137, 145, 161].

Die für die Monoschichten der azobenzolhaltigen Amide auf Au(111)-Oberflächen festgestellten Bedeckungsgrade ähneln dem von 1/3, welcher typischerweise für Monoschichten der *n*-Alkylthiole gefunden wird [1–4], wie mittels Röntgenreflektivitätsmessungen (s. Tab. 28) sowie rastertunnelmikroskopischen Untersuchungen nachgewiesen werden konnte. Auch die in den elektrochemischen Untersuchungen bestimmten Ladungsdichten der Redoxpeaks (Tab. 30) deuten auf dichtgepackte Adsorbatstrukturen hin. Im Gegensatz dazu wurden in den entsprechenden Experimenten für die Monoschichten der azobenzolhaltigen Ether wesentlich geringere Ladungsdichten beobachtet. Dieses muß allerdings nicht notwendigerweise mit einem niedrigeren Bedeckungsgrad einhergehen, wie bei der Diskussion der elektrochemischen Eigenschaften der Adsorbatschichten dargelegt wird (s. Abs. 10.3). In vorherigen Untersuchungen von Monoschichten verschiedener azobenzolhaltiger Ether mittels Rasterkraft- und Rastertunnelmikroskopie [133–135, 137, 140, 141] wurde festgestellt, daß die Adsorbatmoleküle Oberflächenbereiche zwischen 17.5 und 29.6 Å<sup>2</sup> (typischerweise ca. 25 Å<sup>2</sup>) einnehmen. Diese entsprechen Bedeckungsgraden, wie sie auch für die Monoschichten der in dieser Arbeit untersuchten azobenzolhaltigen Amide beobachtet wurden.



Die in den rastertunnelmikroskopischen Untersuchungen der Adsorbatschichten des azobenzolhaltigen Amids **1** auf Au(111)-Oberflächen gefundene kommensurable ( $\sqrt{13} \times \sqrt{3}$ )-Struktur, in der die Adsorbatmoleküle in alternierend scheinbar höher- bzw. tieferliegenden Streifen orientiert sind, unterscheidet sich deutlich von der typischen ( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ )/ $c(4 \times 2)$ -Struktur von Monoschichten der *n*-Alkylthiole auf Au(111)-Oberflächen [1–4, 220] sowie von denen von Monoschichten anderer azobenzolhaltiger Thiole [18, 133–137, 140, 141], wobei allerdings in den meisten Fällen Monoschichten azobenzolhaltiger Ether untersucht wurden. Die Monoschichten der azobenzolhaltigen Ether weisen typischerweise relativ ähnliche, inkommensurable, nahezu rechteckige Strukturen mit Oberflächenbereichen pro Molekül von ca.  $25 \text{ \AA}^2$  auf [134–137, 140, 141]. Untersuchungen von Monoschichten von azobenzolhaltigen Amiden, die mit denen in dieser Arbeit verwendeten Substanzen strukturell vergleichbar sind, wurden bisher nicht durchgeführt. Die Adsorbatstruktur wird vermutlich im wesentlichen durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Amidgruppen in den **1**-Molekülen bewirkt. Anzeichen für derartige intermolekulare Wechselwirkungen in Monoschichten von Verbindungen dieser Klasse wurden zum Beispiel in IRRAS-Untersuchungen [124, 129] sowie in elektrochemischen Desorptionsexperimenten [121] festgestellt. Da nur entlang der  $\sqrt{3}$ -Richtungen eine wohldefinierte langreichweitige Ordnung existiert und senkrecht dazu die Korrelationen deutlich geringer sind, scheinen die intermolekularen Verknüpfungen in den **1**-Monoschichten hauptsächlich in Richtung der streifenförmigen Strukturen vorzuliegen.

	<b>1</b>	<b>2</b>
$\Theta$	$0.33 \pm 0.05$	$0.26 \pm 0.02$
$d / \text{\AA}$	$15.9 \pm 2.2$	$13.1 \pm 0.9$
$\alpha / ^\circ$	$33.6 \pm 14.3$	

	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>6</b>	<b>6 &amp; <i>n</i>-Butanthiol</b>	<b>10</b>
$d / \text{\AA}$	$15.7 \pm 3.6$	$16.0 \pm 7.3$	$16.6 \pm 2.8$	$8.8 \pm 5.6$	$0 - 76.3$
$\alpha / ^\circ$	$34.6 \pm 23.6$	$39.4 \pm 37.5$	$52.2 \pm 9.7$		

Tab. 28: Übersicht über die in den Röntgenreflektivitätsmessungen (oben) sowie in den ellipsometrischen Untersuchungen (unten) für verschiedene Adsorbatschichten von azobenzolhaltigen Substanzen auf einkristallinen Au(111)-Oberflächen bestimmten Bedeckungsgrade  $\Theta$ , Schichtdicken  $d$  sowie Verkippungswinkel der Adsorbatmoleküle bezüglich der Oberflächennormalen  $\alpha$ . Die Moleküle in den **6**-Monoschichten sind vermutlich nichtlinear. Die gemischten Monoschichten von **6** und *n*-Butanthiol wurden in Lösungen mit Konzentrationen von 0.8 bzw. 0.2 mM präpariert.

Für die reinen Monoschichten der azobenzolhaltigen Amide und Ether wurden in den Röntgenreflektivitätsmessungen und ellipsometrischen Untersuchungen ähnliche Schichtdicken im Bereich von ca. 15 Å bestimmt (Tab. 28). Die Schichtdicken sind deutlich geringer als die Kettenlängen der Adsorbatmoleküle, so daß diese bezüglich der Oberflächennormalen verkippt vorliegen müssen. In vorherigen ellipsometrischen Untersuchungen von Monoschichten verschiedener azobenzolhaltiger Ether auf Au-Substraten [17,114,133,134] wurden Schichtdicken erhalten, die zwischen etwa 20 und 30 Å variieren und nahezu identisch mit der Kettenlänge der Adsorbatmoleküle sind, so daß anzunehmen ist, daß die Moleküle fast vollständig senkrecht zur Oberfläche des Substrats orientiert vorliegen. Da in jenen Experimenten Monoschichten von anderen Substanzen als in dieser Arbeit untersucht wurden, ist ein direkter Vergleich nicht möglich. Im Gegensatz dazu wurden bei Infrarot-Reflexions-Absorptionsuntersuchungen von Monoschichten von azobenzolhaltigen Amid- und Ethern [122, 141, 144, 161] zum Teil erhebliche Verkippungen der molekularen Gruppen bezüglich der Oberflächennormalen festgestellt. Diese werden durch Optimierung der intermolekularen van-der-Waals-Wechselwirkungen verursacht, durch welche die freie Energie der gesamten Monoschichten minimiert wird. Dabei wurde eine deutliche Tendenz festgestellt, daß sowohl die Alkylketten als auch die Azobenzolgruppen mit steigender Kettenlänge größere Verkippungswinkel bezüglich der Oberflächennormalen einnehmen [161]. So wurde beispielsweise für **6**-Monoschichten ein Verkippungswinkel relativ zu der Oberflächennormalen der Alkylspacerkette zwischen der Thiol- und der Ethergruppe von 13° und ein Verkippungswinkel der Azobenzolgruppe von 22.5° bestimmt. Daneben wurden für azobenzolhaltige Ether mit einer Kopfgruppe an der Azobenzolfunktionalität, deren Kettenlänge gleich bzw. größer als acht Methyleinheiten ist [144], ein Verkippungswinkel dieser Gruppe von ca. 70° festgestellt. Die im Vergleich zu der Kettenlänge geringe Schichtdicke der Monoschichten des azobenzolhaltigen Ethers (**6**) kann somit unter der Annahme erklärt werden, daß die Alkylkette an der Azobenzolgruppe einen relativ großen Verkippungswinkel bezüglich der Oberflächennormalen aufweist. Außerdem könnte die geringe Schichtdicke auf einen niedrigeren Bedeckungsgrad der Moleküle in den **6**-Monoschichten als in den Monoschichten der azobenzolhaltigen Amide hindeuten. Durch sterisch anspruchsvolle Kopfgruppen in den Adsorbatmolekülen (wie z. B. einem Iodatomb bei den **2**-Molekülen) wird die Struktur der Monoschichten relativ stark beeinflusst, d. h. eine deutlich größere strukturelle Inhomogenität bewirkt. In diesen Monoschichten liegt ein signifikanter Anteil der Adsorbatmoleküle eher parallel als senkrecht zur Oberfläche orientiert vor. Für die gemischten Monoschichten von **6** und *n*-Butanthiol wurde eine erheblich geringere und stärker variierende Schichtdicke gefunden als für reine **6**-Monoschichten. Die große Streuung der Schichtdicke deutet darauf hin, daß die Moleküle in den Monoschichten relativ inhomogene Strukturen ausbilden, was vermutlich durch die Separation der beiden Arten von Adsorbatmolekülen in Domänen verursacht wird. Desweiteren liegen die Azobenzolgruppen in den Monoschichten eher in trans-Konfiguration vor, wie aus den Gap-Mode-SERS-Messungen gefolgert werden kann.

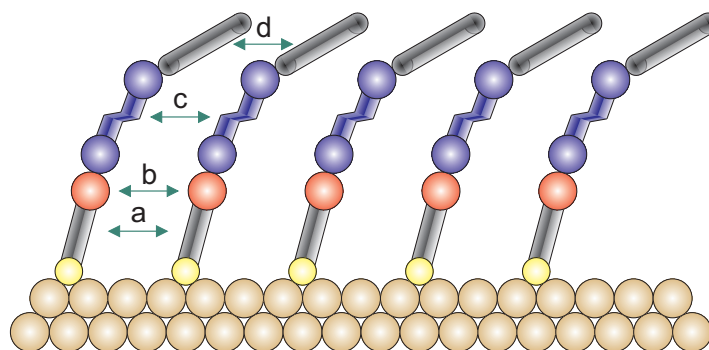


Abb. 131: Struktur der Monoschichten der azobenzolhaltigen Amide und Ether auf Au(111)-Oberflächen. Neben den starken chemischen Wechselwirkungen zwischen dem Substrat und den Adsorbatmolekülen über die Au-S-Bindung treten zwischen den Alkylketten der Spacer- und der Kopfgruppen (a und d) sowie zwischen den Azobenzolgruppen (c) van-der-Waals-Wechselwirkungen auf. Diese sind für die Azobenzolfunktionalitäten besonders stark ausgeprägt, da sie delokalisierte  $\pi$ -Elektronen aufweisen. Außerdem können gegebenenfalls zwischen den Amidgruppen (b) Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet werden.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die Monoschichten der azobenzolhaltigen Amide und Ether dichtgepackte Strukturen ausbilden, welche durch die Optimierung der Wechselwirkungen zwischen dem Substrat und den Adsorbatmolekülen sowie der intermolekularen Wechselwirkungen bewirkt werden (s. a. Abb. 131). So treten zwischen den Alkylketten der Spacer- und der Kopfgruppe sowie zwischen den Azobenzolgruppen van-der-Waals-Wechselwirkungen auf. Diese sollten für die Azobenzolgruppen vergleichsweise stark ausgeprägt sein, da jene delokalisierte  $\pi$ -Elektronen aufweisen. Die van-der-Waals-Wechselwirkungen bewirken eine relativ dichtgepackte Struktur der Adsorbatschichten. Im Vergleich zu den Monoschichten der azobenzolhaltigen Ether wird die Struktur der Monoschichten der entsprechenden Amide zusätzlich stark von den Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Amidgruppen beeinflusst. Diese führen zu einer Stabilisierung der Strukturen der Monoschichten [121].

### 10.1.2 Azobenzolhaltige Triazatriangulenderivate

Im Gegensatz zu den Monoschichten der azobenzolhaltigen Amide und Ether wurden für die Adsorbatschichten des am zentralen Kohlenstoffatom substituierten Triazatriangulenderivats **10** auf Au(111)-Oberflächen mittels ellipsometrischen Messungen erheblich variierende Schichtdicken sowie die Bildung von Multischichten festgestellt. Diese Beobachtungen konnten durch rastertunnelmikroskopische Untersuchungen bestätigt werden [236]. Außerdem wurde in jenen Experimenten für sämtliche am zentralen Kohlenstoffatom substituierte Triazatriangulenderivate die Bildung von Multischichten beobachtet. Desweiteren wurden in den elektrochemischen Experimenten stark variie-

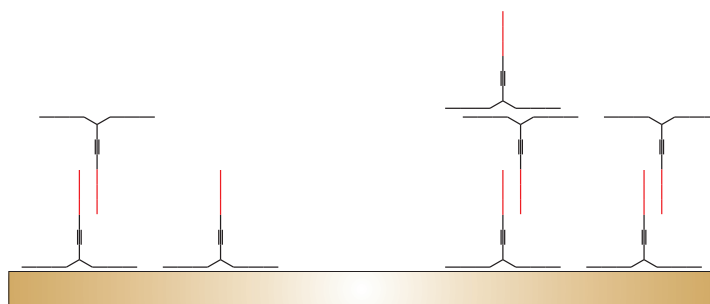


Abb. 132: Struktur der Adsorbatschichten der aromatischen Triazatriangulenderivate auf Au(111)-Oberflächen. Die Bildung von Multischichten kann eindeutig nachgewiesen werden. Sie wird vermutlich durch Wechselwirkungen zwischen den  $\pi$ -Elektronen in den aromatischen Gruppen (rot) bewirkt.

rende Ladungsdichten gefunden, welche zum Teil deutlich größer waren als für ideale Monoschichten zu erwarten wäre. Dieses ist ein Anzeichen für die strukturelle Inhomogenität dieser Adsorbatschichten sowie die Bildung von im Vergleich zu den Monoschichten der azobenzolhaltigen Thiole weniger dichtgepackten Multischichten. Die Bildung der Multischichten wird vermutlich durch intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den  $\pi$ -Elektronen der aromatischen Gruppen bewirkt. Diese Wechselwirkungen scheinen stärker zu sein als diejenigen zwischen dem Substrat und den Adsorbatmolekülen. Wie auch in den Monoschichten der azobenzolhaltigen Thiole liegen die Azobenzolgruppen in den Adsorbatschichten der Triazatriangulenderivate vornehmlich in trans-Konfiguration vor, wie aus den Gap-Mode-SERS-Messungen gefolgert werden kann.

## 10.2 Raman-spektroskopische Untersuchungen

Grundlegende Voraussetzung für das Auftreten des SERS-Effekts und somit für die Untersuchung von molekularen Adsorbatschichten mittels Raman-Spektroskopie ist normalerweise eine Rauigkeit des metallischen Substrats auf atomarer Ebene (s. a. Abs. 3.5.3). Allerdings ist es mittels sogenannter Gap-Mode-SERS-Proben möglich, strukturell hochgeordnete Adsorbatschichten auf wohldefinierten, auf atomarer Skala ebenen Substraten zu untersuchen. Derartige Proben bestehen aus Adsorbatschichten auf metallischen Substraten, auf die ein metallischer Film aufgebracht wird.

Die Adsorbatschichten der unterschiedlichen Arten von azobenzolhaltigen Substanzen wurden zum Teil auf rauen Substratoberflächen, aber in den meisten Fällen als Gap-Mode-SERS-Proben untersucht. Für die Präparation der Gap-Mode-SERS-Proben wurden (111)-orientierte Au-Oberflächen (wie z. B. Au-Filme auf Glas oder Au(111)-Beadkristalle) als Substrate und Au-Kolloide als metallische Filme auf den Adsorbatschichten verwendet. Für unter ansonsten identischen Bedingungen auf den gleichen Substraten präparierte Adsorbatschichten ohne Au-Kolloidfilm konnte keine SERS-Aktivität nachgewiesen werden. Da die SERS-Verstärkungen von sehr inhomogener Natur sind, zeigt

	1	2	3	5	6	7	8	11	12
$I_{\lambda_{\text{ex}} = 647.1 \text{ nm}} / \text{s}^{-1}$	28.0	44.2	6.1	16.3	13.5	9.7	4.7	9.0	31.8
$A_{\text{Gap-Mode-SERS}}$	410				220			210	
$A_{\lambda_{\text{ex}} = 1064.0 \text{ nm}}$	0.20	0.59		0.24		0.13		0.14	0.06
$A_{\lambda_{\text{ex}} = 647.1 \text{ nm}}$	60	10	40	70	80	60	180	330	100
$A_{\lambda_{\text{ex}} = 568.2 \text{ nm}}$	240	60	40	270	100	210	720	1700	560

Tab. 29: Übersicht über die in den Spektren der Gap-Mode-SERS-Proben von azobenzolhaltigen Adsorbatschichten auf (111)-orientierten Au-Oberflächen für die intensivste Spektrallinie bei ca.  $1140 \text{ cm}^{-1}$  bestimmten Intensitäten und Verstärkungsfaktoren. Der Gap-Mode-SERS-Verstärkungsfaktor gibt die Verstärkung relativ zu den Spektren der entsprechenden SERS-Proben (d. h. zu dem mittleren Rauschen in diesen Spektren) und die übrigen Verstärkungsfaktoren das Verhältnis der auf die Anzahl der streuenden Moleküle normierten Intensitäten in den Spektren der Gap-Mode-SERS-Proben bzw. in denen der kristallinen Substanzen an.

dieses, daß die Substrate auf atomarer Skala sehr eben sind, was auch den Ergebnissen der rastertunnelmikroskopischen Untersuchungen entspricht. Die Gap-Mode-SERS-Verstärkungsfaktoren, d. h. das Verhältnis der Intensitäten der Spektrallinien zum mittleren Rauschen in den entsprechenden SERS-Spektren, sind für verschiedene azobenzolhaltige Adsorbatschichten für die intensivste Bande bei ca.  $1140 \text{ cm}^{-1}$  in Tab. 29 dargestellt. Sie liegen für die Schichten von allen Klassen von Verbindungen in der gleichen Größenordnung. Allerdings dürften die tatsächlichen Verstärkungsfaktoren deutlich größer sein.

Die Spektren der Gap-Mode-SERS-Proben weisen im Vergleich zu denen der Adsorbatschichten auf rauhen Substraten hohe Intensitäten, ein großes Signal-Rausch-Verhältnis sowie einen geringen Untergrund auf. Außerdem besitzen die Substrate, Adsorbatschichten und Kolloidfilme relativ homogene Strukturen, wie daraus ersichtlich wird, daß die Intensitäten der Schwingungsbanden in den Spektren von unter identischen Bedingungen präparierten Gap-Mode-SERS-Proben meistens nur geringe Differenzen zeigen. Im Gegensatz dazu wurden in einer Untersuchung von Monoschichten eines azobenzolhaltigen Ethers auf rauhen Au-Substraten mittels Raman-Mapping [139] stark variierende Intensitäten der Spektrallinien festgestellt.

Vorherige Untersuchungen von azobenzolhaltigen Adsorbatschichten erfolgten auf rauhen Au-Substraten [123, 133, 139, 142] sowie als Gap-Mode-SERS-Proben mit Ag- bzw. Au-Substraten und chemisch bzw. mittels Vakuumdeposition aufgebrachtten Ag-Filmen [118, 128, 145, 148, 151]. Dabei wurden in vielen Fällen Ag-Oberflächen verwendet, da für diese größere SERS-Verstärkungen beobachtet werden können als für Au-Oberflächen

(vgl. Abs. 3.5). Wegen der geringeren Verstärkungen wurde für Gap-Mode-SERS-Proben mit Au-Substraten und Ag-Filmen auf den Monoschichten angenommen [145, 148], daß diese hauptsächlich durch Ag-Partikel, an die in Austauschadsorptionsprozessen Adsorbatmoleküle gebunden waren, oder durch in die Adsorbatschichten diffundierte Ag-Ionen bewirkt werden. Raman-spektroskopische Untersuchungen von Gap-Mode-Proben von azobenzolhaltigen Adsorbatschichten auf Au-Substraten und einem Au-Film auf den Adsorbatschichten sind bisher nicht bekannt.

Die Spektren der kristallinen Substanzen sowie der Gap-Mode-SERS-Proben der entsprechenden Adsorbatschichten besitzen sehr große Ähnlichkeiten. Im wesentlichen können die gleichen Spektrallinien beobachtet werden, allerdings unterscheiden sich deren relative Intensitäten. Die Spektrallinien in den Raman-Spektren werden hauptsächlich durch Schwingungen der trans-konfigurierten Azobenzolgruppe hervorgerufen, wie durch Vergleich mit in vorherigen Untersuchungen bestimmten Raman-Spektren [231, 232] sowie in mittels dichtefunktionaltheoretischen Berechnungen erhaltenen Spektren der beiden Isomere von Azobenzol ersichtlich wird. Die Azobenzolgruppe stellt einen wesentlich stärkeren Raman-Streuer als die Triazatriangulengruppe dar. Dieses deutet daraufhin, daß die Raman-Verstärkung teilweise durch resonante Effekte hervorgerufen wird [118, 151]. Sowohl die Azobenzol- als auch die Triazatriangulengruppe weisen elektronische Absorptionen im sichtbaren Spektralbereich auf. Allerdings ist die Energiedifferenz zwischen der anregenden Strahlung (in den meisten Untersuchungen wurde  $\lambda_{\text{ex}} = 647.1$  nm gewählt) und der nächsten elektronischen Absorption (für Azobenzol liegt diese bei ca. 450 nm und für **9** bei 539 nm) zum Teil relativ groß (vgl. [128, 148]). Obwohl die Spektren der unterschiedlichen azobenzolhaltigen Substanzen sehr große Ähnlichkeiten besitzen, kann eine Abhängigkeit ihrer Struktur von der chemischen Struktur der Adsorbatmoleküle festgestellt werden. So können verschiedene Kopfgruppen an der Azobenzolfunktionalität (H-, I- bzw.  $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_5\text{-}$ Gruppen) eindeutig unterschieden werden.

Neben den resonanten Verstärkungen treten auch SERS-Verstärkungen der Raman-Streuung auf. Diese werden vermutlich eher durch elektromagnetische als durch chemische Verstärkungen hervorgerufen, da sich die Azobenzolgruppen in den Adsorbatschichten in einem relativ großen Abstand von der Substratoberfläche befinden [118, 128, 139] bzw. die Adsorbatmoleküle in den Schichten der Triazatriangulenderivate keine starken chemischen Bindungen mit der Substratoberfläche eingehen können. Außerdem wird in den Spektren der Gap-Mode-SERS-Proben der Monoschichten der azobenzolhaltigen Amide und Ether mit steigender Kettenlänge der Adsorbatmoleküle eine Verringerung der Intensitäten der Spektrallinien festgestellt (s. a. Tab. 29). Diese ist nichtlinear und hängt stärker von der Kettenlänge der Spacergruppe zwischen der Thiol- und der Azobenzolfunktionalität als von einer zusätzlichen Alkylkette als Kopfgruppe ab. Darüber hinaus kann keine abrupte Veränderung der Intensitätsabnahme festgestellt werden, welche auf eine Dominanz von chemischen Verstärkungen bei geringen Abständen der streuenden Gruppen von der Substratoberfläche hindeuten würde [118]. Die Abnahme der

Intensitäten der Spektrallinien stimmt prinzipiell mit in vorherigen Untersuchungen von Monoschichten von azobenzolhaltigen Amiden und Ethern festgestellten exponentiellen Verringerungen mit zunehmenden Abständen der Azobenzolgruppen von den Substratoberflächen überein [118, 128, 148] und kann daher auf der Basis des elektromagnetischen Verstärkungsmechanismus (s. a. Abs. 3.5.4) interpretiert werden.

Für die Gap-Mode-SERS-Proben resultiert die gesamte elektromagnetische Verstärkung nicht nur aus den Verstärkungen durch den metallischen Film auf der Adsorbatschicht, wie daraus gefolgert werden könnte, daß ohne diesen keine Schwingungsbanden beobachtet werden können, sondern auch durch Verstärkungen durch das metallische Substrat, was durch die Abhängigkeit der Intensität von der Kettenlänge der Spacergruppe zwischen der Thiol- und der Azobenzolfunktionalität ersichtlich wird. Durch die einfallende elektromagnetische Strahlung werden in den Gap-Mode-SERS-Proben sowohl in dem Substrat als auch in dem Kolloidfilm Oberflächenplasmonen angeregt und dadurch lokale elektromagnetische Felder induziert. Die Stärke des elektromagnetischen Feldes in dem Bereich zwischen den beiden metallischen Oberflächen resultiert aus der Überlagerung der Feldstärken der beiden lokalen Felder und hängt daher stark von dem Abstand zwischen den beiden Oberflächen ab. Außerdem sollte die Feldstärke im Bereich der Oberflächen größer sein als dazwischen, da die Stärken der lokalen Felder exponentiell mit dem Abstand von den Oberflächen abnehmen. Die Stärke des elektromagnetischen Feldes ist für Gap-Mode-SERS-Proben vermutlich höher als für normale SERS-aktive Proben [128]. Da die Verstärkung der Raman-Streuung sensitiv von der Stärke des elektromagnetischen Felds abhängt, wird sie für derartige Proben effektiv von der Art und Morphologie (Form und Größe der Partikel sowie deren Verteilung) der metallischen Oberflächen, dem Bedeckungsgrad der Adsorbatsmoleküle, der Dicke der Adsorbatschicht sowie dem Abstand der streuenden funktionellen Gruppen von den Oberflächen beeinflusst.

Die bei den Untersuchungen der Monoschichten der azobenzolhaltigen Ether, welche eine Hexylkette als Kopfgruppe aufweisen, beobachteten vergleichsweise geringen Intensitäten (s. a. Tab. 29) können möglicherweise zum Teil dadurch erklärt werden, daß die Citratgeschützten Au-Kolloidpartikel mit den Azobenzolgruppen stärkere elektronische Wechselwirkungen als mit den Alkylketten eingehen können (die Azobenzolgruppen stellen große Systeme von delokalisierten  $\pi$ -Elektronen dar) [118]. Die für die Adsorbatschichten der iodhaltigen Verbindungen festgestellten relativ hohen Intensitäten können vermutlich ebenfalls durch elektronische Wechselwirkungen zwischen den Iodatomen und den Au-Filmen erklärt werden.

Die Raman-Verschiebungen der Spektrallinien in den Spektren der azobenzolhaltigen Substanzen variieren nur in einem geringem Maße mit der Wellenlänge der anregenden Strahlung, wohingegen die Intensitäten stark von ihr abhängen. Diese Wellenlängenabhängigkeit kann durch die elektronische Struktur der Proben interpretiert werden. Für die Gap-Mode-SERS-Proben wurden maximale SERS-Verstärkungen bei  $\lambda_{\text{ex}} = 568.2$  bzw.  $647.1$  nm gefunden. Im Gegensatz dazu konnten bei

$\lambda_{\text{ex}} = 1064.0$  nm, d. h. fern von elektronischen Absorptionen, für die Adsorbatschichten keine SERS-Verstärkungen festgestellt werden, wohingegen in einer vorherigen Untersuchung von Gap-Mode-SERS-Proben von Monoschichten von azobenzolhaltigen Ethern auf Ag- und Au-Substraten mit einem chemisch abgeschiedenen Ag-Film [148] auch bei  $\lambda_{\text{ex}} = 1064$  nm deutliche SERS-Verstärkungen beobachtet wurden. Dieses kann vermutlich durch die unterschiedliche Art und Struktur der verwendeten Substrate bzw. metallischen Filme auf den Monoschichten erklärt werden<sup>15</sup>. Die für die unterschiedlichen anregenden Wellenlängen abgeschätzten SERS-Verstärkungsfaktoren sind in Tab. 29 dargestellt. Da die für  $\lambda_{\text{ex}} = 1064.0$  nm erhaltenen Verstärkungsfaktoren systematisch unterschätzt wurden, sollten die tatsächlichen Verstärkungsfaktoren für  $\lambda_{\text{ex}} = 568.2$  bzw.  $647.1$  nm ebenfalls größer sein als angegeben. Darauf deuten auch die erheblich größeren Gap-Mode-SERS-Verstärkungsfaktoren hin.

Die in vorherigen Untersuchungen für verschiedene Arten von azobenzolhaltigen Monoschichten erhaltenen SERS-Verstärkungsfaktoren [118, 128, 133, 145, 148] können wegen der unterschiedlichen experimentellen Bedingungen nicht leicht mit den in dieser Arbeit bestimmten verglichen werden. In einem Experiment, welches am ehesten mit denen in dieser Arbeit dargestellten vergleichbar ist, wurde für Gap-Mode-SERS-Proben von Monoschichten einer Substanz, die eine sehr große Ähnlichkeit mit **1** aufweist, auf Au-Substraten und mit einem durch Vakuumdeposition aufgebrachtten Ag-Film bei  $\lambda_{\text{ex}} = 632.8$  nm für die intensivste Spektrallinie bei  $1143\text{ cm}^{-1}$  ein SERS-Verstärkungsfaktor von  $560 \pm 50$  bestimmt [118]. Der für **1**-Monoschichten abgeschätzte Gap-Mode-SERS-Verstärkungsfaktor ähnelt diesem Wert. Allerdings wurden für unter identischen Annahmen bei  $\lambda_{\text{ex}} = 647.1$  nm erhaltene SERS-Verstärkungsfaktoren deutlich geringere Intensitäten festgestellt. Dieses kann vermutlich durch Unterschiede bezüglich der Art und Morphologie der Substrate sowie der metallischen Filme auf den Monoschichten erklärt werden.

Im Vergleich der Spektren der azobenzolhaltigen Substanzen in KBr-Preßlingen und entsprechenden Gap-Mode-SERS-Proben können für mehrere Schwingungsbanden eindeutige, wenn auch relativ geringe Unterschiede nachgewiesen werden. Diese werden vermutlich durch die Orientierung der Moleküle in den Adsorbatschichten bewirkt. Da die Unterschiede zwischen unter verschiedenen Bedingungen bestimmten Spektren der reinen Substanzen und der entsprechenden Gap-Mode-SERS-Proben vergleichsweise gering sind, ist es äußerst schwierig, Aussagen bezüglich der Orientierung der Moleküle in den Adsorbatschichten zu treffen. Da in den Spektren allerdings nahezu ausschließlich Schwingungen mit  $a_1$ -,  $b_2$ - oder  $b_1$ -Symmetrie und nur sehr wenige mit  $a_2$ -Symmetrie auftreten, scheint es wahrscheinlich zu sein, daß die Benzolgruppen in den Monoschichten vorzugsweise senkrecht zur Substratoberfläche orientiert sind [207] (s. a. Abs. 3.5.6).

---

<sup>15</sup>Beispielsweise hängt die Plasmonenresonanz von metallischen Nanopartikeln stark von der Größe der Partikel ab und tritt für Ag typischerweise bei höheren Energien als für Au auf. So wurde für Ag-Nanopartikel mit Durchmessern von weniger als 10 nm in einer Si-Matrix die Resonanz bei ca. 400 nm und für entsprechende Au-Partikel bei ca. 550 nm festgestellt [237, 238].



## 10.3 Elektrochemische Untersuchungen

### 10.3.1 Reine Adsorbatschichten

Die elektrochemische Reaktivität der Adsorbatschichten der azobenzolhaltigen Amide und Triazatriangulenderivate auf einkristallinen Au(111)-Oberflächen wird durch die nahezu vollständig reversibel verlaufende<sup>16</sup> reduktive Protonierung bzw. oxidative Deprotonierung der Azobenzolgruppen bewirkt (vgl. Abs. 2.2) und entspricht somit der von Monoschichten von verschiedenen azobenzolhaltigen Thiolen auf polykristallinen Au-Elektroden [115–117, 119, 123, 124, 126, 127, 129]. Im Gegensatz dazu konnten für die Monoschichten der azobenzolhaltigen Ether ausschließlich in den ersten Potentialzyklen Redoxreaktionen der Azobenzolgruppen festgestellt werden, in den folgenden Potentialzyklen wurde nur die Umladung der elektrochemischen Doppelschichtkapazität beobachtet. Die für die verschiedenen Adsorbatschichten bestimmten Meßparameter wie die Potentiale, Ladungsdichten und Halbwertsbreiten der Redoxpeaks, die Elektronentransferkoeffizienten und -konstanten sowie die Doppelschichtkapazitäten der Adsorbatschichten sind in Tab. 30 aufgeführt.

Zwischen den Redoxreaktionen der Adsorbatschichten der azobenzolhaltigen Amide sowie Triazatriangulenderivate und denen von physisorbiertem Azobenzol auf HOPG-Elektroden [6] (s. a. Abs. 2.4.4) existieren mehrere Unterschiede: Für die azobenzolhaltigen Adsorbatschichten können deutlich größere Potentialdifferenzen zwischen den Redoxpeaks als für reines Azobenzol festgestellt werden. Daneben treten starke Abweichungen von der für Zwei-Elektronen-Transferprozesse unter idealen Nernstschen Bedingungen zu erwartenden pH-Abhängigkeit der Redoxpotentiale von ca.  $-60 \text{ mV/pH}$  auf, wie sie für physisorbiertes Azobenzol auch beobachtet wird. Die Halbwertsbreiten der Redoxpeaks sind für die Adsorbatschichten erheblich größer als für ideal verlaufende Redoxreaktionen, für reines Azobenzol betragen sie nur etwa  $50 \text{ mV}$ . Unter Verwendung der Laviron-Theorie [72, 115, 117] (s. a. Abs. 5.4.1) ergeben sich für die Adsorbatschichten im Gegensatz zu physisorbiertem Azobenzol deutliche Anzeichen für Abweichungen von den idealerweise zu erwartenden Zwei-Elektronen-zwei-Protonen-Transferprozessen. Außerdem werden für die azobenzolhaltigen Adsorbatschichten erheblich geringere Elektronentransferkonstanten als für reines Azobenzol bestimmt (für dieses variieren die Elektronentransferkonstanten in dem pH-Bereich zwischen 1 und 14 zwischen ungefähr  $1$  und  $1000 \text{ s}^{-1}$ ).

<sup>16</sup>Tatsächlich wurden für diese Adsorbatschichten geringe Abnahmen der Ladungsdichten der Redoxpeaks im Verlauf von mehreren Potentialzyklen beobachtet, die bei niedrigeren pH-Werten und höheren Meßgeschwindigkeiten besonders stark ausgeprägt sind und möglicherweise durch die reduktive Zersetzung der N=N-Bindung, bei der Anilinderivate entstehen [115, 117], hervorgerufen werden. In einer vorherigen Untersuchung wurde festgestellt, daß die Monoschichten von kürzerkettigen azobenzolhaltigen Amidien eine geringere elektrochemische Stabilität aufweisen als die von längerkettigen [116].

Amide				
	1	2	3	4b
$E_{pc}$ / mV	$-300 \pm 14$	$-412 \pm 18$	$\approx -600$	$-394 \pm 8$
$E_{pa}$ / mV	$-54 \pm 10$	$58 \pm 4$	$203 \pm 15$	$-64 \pm 8$
$\sigma_{pa}$ / $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	$68.1 \pm 6.8$	$58.2 \pm 1.1$		$66.5 \pm 25.4$
$\Delta E_{pc, 1/2}$ / mV	$143 \pm 28$	$186 \pm 36$		$165 \pm 15$
$\Delta E_{pa, 1/2}$ / mV	$128 \pm 12$	$153 \pm 30$	$303 \pm 7$	$184 \pm 6$
$\alpha z$	$0.53 \pm 0.06$	$1.04 \pm 0.05$		$0.74 \pm 0.12$
$(1 - \alpha)z$	$0.57 \pm 0.06$	$0.92 \pm 0.01$	$1.13$	$0.54 \pm 0.07$
$k_f$ / $\text{s}^{-1}$	$(25.0 \pm 20.4) \cdot 10^{-3}$	$(24.8 \pm 0.0) \cdot 10^{-3}$		$(4.5 \pm 4.0) \cdot 10^{-3}$
$k_b$ / $\text{s}^{-1}$	$(33.6 \pm 10.1) \cdot 10^{-3}$	$(0.4 \pm 0.3) \cdot 10^{-3}$		$(21.1 \pm 13.3) \cdot 10^{-3}$
$C_d$ / $\mu\text{F}/\text{cm}^2$	$12.4 \pm 2.9$	$24.6 \pm 3.6$	$15.5 \pm 2.3$	$51.1 \pm 7.5$

Ether				
	5	6	7	8
$E_{pc}$ / mV	$-396 \pm 4$	$-445$	$-571 \pm 15$	$-560 \pm 6$
$E_{pa}$ / mV	$354 \pm 1$	$361$	$341 \pm 2$	$339 \pm 6$
$\sigma_{pc}$ / $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	$67.1 \pm 11.7$	$35.2$		
$\sigma_{pa}$ / $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	$48.3 \pm 1.1$	$34.6$	$9.6 \pm 2.4$	$16.0 \pm 0.6$
$\Delta E_{pc, 1/2}$ / mV	$110 \pm 21$	$219$		
$\Delta E_{pa, 1/2}$ / mV	$63 \pm 7$	$73$	$77 \pm 14$	$74 \pm 7$
$C_d$ / $\mu\text{F}/\text{cm}^2$	$4.5 \pm 1.1$		$3.9 \pm 2.9$	$11.8 \pm 3.4$

Triazatriangulenderivate				
		11	12	
$E_{pc}$ / mV		$-275 \pm 2$	$-318 \pm 25$	
$E_{pa}$ / mV		$-92 \pm 0$	$17 \pm 3$	
$\sigma_{pc}$ / $\mu\text{C}/\text{cm}^2$		$8.3 - 28.7$	$2.1 - 13.7$	
$\sigma_{pa}$ / $\mu\text{C}/\text{cm}^2$		$10.9 - 28.2$	$10.0 - 19.3$	
$\Delta E_{pc, 1/2}$ / mV		$110 \pm 2$	$213 \pm 2$	
$\Delta E_{pa, 1/2}$ / mV		$114 \pm 0$	$219 \pm 20$	
$\alpha z$		$1.29 \pm 0.27$		
$(1 - \alpha)z$		$0.94 \pm 0.06$		
$k_f$ / $\text{s}^{-1}$		$(12.5 \pm 1.2) \cdot 10^{-3}$		
$k_b$ / $\text{s}^{-1}$		$(53.3 \pm 1.4) \cdot 10^{-3}$		
$C_d$ / $\mu\text{F}/\text{cm}^2$		$3.9 \pm 0.1$	$5.4 \pm 1.0$	

Tab. 30: Übersicht über die in den zykelvoltammetrischen Untersuchungen für die azobenzolhaltigen Adsorbatschichten bestimmten Meßparameter. Die Adsorbatschichten wurden bis auf die **4b**-Monoschichten, welche in einer Oberflächensynthese auf Au-Drähten dargestellt wurden, durch Adsorption aus der Lösungsphase auf einkristallinen Au(111)-Oberflächen präpariert. Die Experimente erfolgten typischerweise in 0.1 M NaClO<sub>4</sub> und Britton-Robinson-Puffer bei einem pH-Wert von 5. Nur die Untersuchungen der **4b**-Monoschichten wurden in 0.1 M Phosphatpuffer bei einem pH-Wert von 7.3 durchgeführt. Die Meßgeschwindigkeit betrug in allen Experimenten 20 mV/s.

Diese Abweichungen können durch die komplexe elektrochemische Reaktivität von Azobenzol, die dichtgepackten Strukturen der Moleküle in den Adsorbatschichten, welche zu erheblichen sterischen Beeinträchtigungen führen können, die Position der Azobenzolgruppe in den Adsorbatmolekülen, den Abstand der Azobenzolgruppen von der Substratoberfläche sowie Defekte in den Adsorbatschichten erklärt werden. Diese Faktoren werden in den folgenden Abschnitten genauer dargestellt und ihre Auswirkungen diskutiert.

### 10.3.1.1 Mechanismen der elektrochemischen Reaktivität von Azobenzol

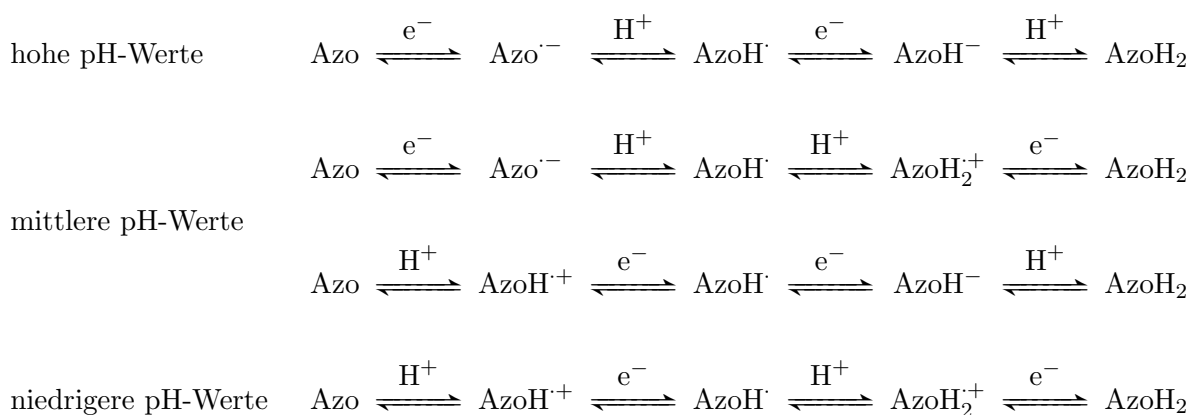


Abb. 133: Mögliche pH-Abhängigkeit der Reaktionssequenzen für die reduktive Protonierung von Azobenzol zu Hydrazobenzol bzw. die oxidative Deprotonierung von Hydrazobenzol zu Azobenzol (nach [117]).

Die reduktiven Protonierungs- bzw. oxidativen Deprotonierungsreaktionen der Azobenzolgruppen (s. a. Abs. 2.2 und 2.4.4) stellen idealerweise Zwei-Elektronen-zwei-Protonen-Transferprozesse dar, welche aus einer Abfolge von elementaren Elektronen- bzw. Protonentransferreaktionen bestehen [6, 161]. Da zu erwarten ist, daß die Protonentransferreaktionen bei niedrigeren pH-Werten mit größeren Geschwindigkeiten verlaufen als bei höheren pH-Werten, könnte eine pH-Abhängigkeit der Mechanismen der Gesamtreaktionen resultieren, wie sie vereinfacht in Abb. 133 dargestellt ist [117]. Dementsprechend sollten für diese Prozesse Veränderungen der Geschwindigkeitskonstanten der heterogenen Elektronentransferreaktionen mit dem pH-Wert erwartet werden können. Tatsächlich wurden bei den Untersuchungen der Monoschichten der azobenzolhaltigen Amide **1** und **2** in dem pH-Bereich zwischen 5 und 9 deutliche Abhängigkeiten der Geschwindigkeitskonstanten von dem pH-Wert festgestellt. Die Geschwindigkeitskonstanten der reduktiven Protonierungs- bzw. oxidativen Deprotonierungsreaktionen sind typischerweise von der selben Größenordnung, können sich allerdings zum Teil erheblich unterscheiden, was darauf hindeutet, daß die Prozesse nach unterschiedlichen Reaktionsmechanismen verlaufen. Qualitativ vergleichbare Abhängigkeiten der Geschwindigkeits-

konstanten von dem pH-Wert wurden in vorherigen Untersuchungen von Monoschichten von azobenzolhaltigen Amiden gefunden [115, 117].

Desweiteren können für diese Reaktionen Abweichungen von den Zwei-Elektronen-zwei-Protonen-Transferprozessen, d. h. die Bildung von nur teilweise reduzierten bzw. protonierten Azobenzolgruppen erwarten werden. Dieses sollte zu Abweichungen von der idealen pH-Abhängigkeit von Zwei-Elektronen-Transferprozessen unter Nernstschen Bedingungen von  $-60 \text{ mV/pH}$  führen. Bei den Untersuchungen der Monoschichten der azobenzolhaltigen Amide **1** und **2** konnten derartige Abweichungen nachgewiesen werden. Die Potentiale des kathodischen Peaks nahmen für beide Arten von Monoschichten zwischen  $\text{pH} = 5$  und  $8$  ab und stiegen bei  $\text{pH} = 9$  wieder an. Im Gegensatz dazu hingen die Potentiale des anodischen Peaks nur in einem geringen Maße von dem pH-Wert ab. Ähnliche Variationen wurden auch in vorherigen Untersuchungen von Monoschichten von azobenzolhaltigen Amiden gefunden [115, 117, 119]. Außerdem deuten die mittels der Laviron-Kinetik [6] (s. a. Abs. 5.4.1) bestimmten Elektronentransferkoeffizienten  $\alpha$  und  $(1 - \alpha)$  auf Abweichungen von den idealen Zwei-Elektronen-Transferprozessen hin. Für **1**- und **4b**-Monoschichten wurden Elektronentransferkoeffizienten ermittelt, die Ein-Elektronen-Transferprozessen als limitierende Schritte für die reduktiven Protonierungs- bzw. oxidativen Protonierungsreaktionen der Azobenzolgruppen entsprechen, wohingegen die für **2**- bzw. **3**-Monoschichten sowie **11**-Adsorbatschichten bestimmten Werte eher auf Zwei-Elektronen-Transferprozesse hindeuten. Die Abhängigkeiten der Elektronentransferkoeffizienten von dem pH-Wert wurden für **1**- und **2**-Monoschichten in einem Bereich zwischen  $\text{pH} = 5$  und  $9$  untersucht und dabei für die **1**-Monoschichten Werte erhalten, die einem Ein-Elektronen-Transferprozeß in dem gesamten pH-Bereich entsprechen. Im Gegensatz dazu wurden für die **2**-Monoschichten pH-abhängige Elektronentransferkoeffizienten gefunden. Diese entsprechen bei niedrigeren pH-Werten eher Zwei-Elektronen-Transferprozessen und bei höheren pH-Werten eher Ein-Elektronen-Transferprozessen. Derartige Variationen der Elektronentransferkoeffizienten wurden auch in vorherigen Untersuchungen von Monoschichten von azobenzolhaltigen Amiden und Ethern beobachtet [115, 117, 119, 145, 147] und deuten ebenfalls auf eine Veränderung der Reaktionsmechanismen in Abhängigkeit von dem pH-Wert hin.

### 10.3.1.2 Sterische Effekte

Die Adsorbatschichten der azobenzolhaltigen Verbindungen stellen relativ dichtgepackte Strukturen dar, wie z. B. aus den hohen Ladungsdichten der Redoxpeaks gefolgert werden kann (s. a. Abs. 10.1). Daher können durch van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Alkylspacer- und -kopfgruppen [116, 147, 161] bzw. den Azobenzolgruppen [145] sowie durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Amidgruppen in den Monoschichten der azobenzolhaltigen Amide [145, 147] erhebliche sterische Effekte resultieren. Diese hängen offenbar zum einen von der hohen Packungsdichte und zum anderen von der chemischen Struktur der Moleküle in den Adsorbatschichten ab. Durch

die sterischen Effekte wird die Diffusion von (hydratisierten) Protonen in den Adsorbatschichten, welche Voraussetzung für die reduktiven Protonierungs- bzw. oxidativen Deprotonierungsreaktionen der Azobenzolgruppen ist, gehemmt. Außerdem ist es möglich, daß die Azobenzolgruppen im Verlauf der Elektronen- bzw. Protonentransferprozesse ihre Konformation verändern [147]. Dafür wird freies Volumen benötigt, weshalb diese Prozesse durch sterische Effekte erheblich beeinträchtigt werden sollten. Die geringen Geschwindigkeiten der Elektronentransferprozesse, die großen Potentialdifferenzen zwischen den Redoxpeaks sowie die großen Halbwertsbreiten der Redoxpeaks werden zum Teil durch sterische Effekte bewirkt [65, 115, 117].

Für die Monoschichten der azobenzolhaltigen Amide wurden deutlich höhere Bedeckungsgrade gefunden als für die Monoschichten der azobenzolhaltigen Ether, wie durch Vergleich der Ladungsdichten der Redoxpeaks gefolgert werden kann. Allerdings konnten dabei keine eindeutigen Abhängigkeiten der Ladungsdichten von der chemischen Struktur der Adsorbatmoleküle festgestellt werden. Im Gegensatz dazu wurden für die Monoschichten der azobenzolhaltigen Ether mit steigenden Kettenlängen der Alkylgruppen geringere Ladungsdichten beobachtet. Diese Abnahme scheint hauptsächlich von der Kettenlänge der Spacergruppe zwischen der Thiol- und der Azobenzolgruppe und nur in einem wesentlich geringeren Maße von einer zusätzlichen Alkylkette als Kopfgruppe an der Azobenzolfunktionalität abzuhängen. In anderen Untersuchungen wurden ebenfalls für Monoschichten von azobenzolhaltigen Amiden deutlich größere Ladungsdichten als für Monoschichten von azobenzolhaltigen Ethern bestimmt. Diese betrugen für die Monoschichten der Amide abhängig von der chemischen Struktur der Adsorbatmoleküle zwischen  $3.02$  und  $5.02 \cdot 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup> [115–117, 119] und für die der Ether zwischen  $0.69$  und  $1.72 \cdot 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup> [145, 147] (unter der Annahme von Zwei-Elektronen-Transferprozessen). Dabei wurden für die Monoschichten von Substanzen mit größeren Kettenlängen der Alkylspacer- bzw. -kopfguppen tendenziell größere Ladungsdichten gefunden [116, 147, 161]. Allerdings können die Redoxreaktionen der Azobenzolgruppen durch sterische Effekte in einem so großen Maße beeinträchtigt werden, daß nicht sämtliche oder sogar überhaupt keine Azobenzolgruppen in den Monoschichten elektrochemisch aktiv sind [116, 161]. Aus diesem Grund muß nicht notwendigerweise eine lineare Relation zwischen den Ladungsdichten der Redoxpeaks und den Bedeckungsgraden der azobenzolhaltigen Substanzen bestehen. Beispielsweise wurde in einer dieser Untersuchungen [161] angegeben, daß nur ca. 15% der Azobenzolgruppen in den Monoschichten elektrochemisch aktiv waren. Dieses könnte prinzipiell auch für die Monoschichten der azobenzolhaltigen Ether zutreffen und die für die Monoschichten der Substanzen mit größeren Alkylspacerketten gefundenen geringeren Ladungsdichten erklären. Darauf deutet auch der für die kürzestkettige Substanz (**5**) bestimmte, im Vergleich zu vorherigen Untersuchungen [147, 161] relativ hohe Bedeckungsgrad von  $(2.51 \pm 0.06) \cdot 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup> (unter der Annahme eines Zwei-Elektronen-Transfers) hin. Die für die Adsorbatschichten der azobenzolhaltigen Triazatriangulenderivate erhaltenen Ladungsdichten sind typischerweise geringer als die für die Monoschichten der

azobenzolhaltigen Amide und Ether. Dieses kann durch die sterisch anspruchsvolleren Adsorbatmoleküle erklärt werden (vgl. Abs. 10.1).

Die Potentialdifferenz zwischen den Redoxpeaks nimmt für die Monoschichten der azobenzolhaltigen Amide mit zunehmender Größe der Kopfgruppe der Adsorbatmoleküle zu, d. h. die Reversibilität der Reaktionen verringert sich. Ähnliche Ergebnisse wurden in einer vorherigen Untersuchung [116] erhalten. Auch für die Monoschichten der azobenzolhaltigen Ether wird mit zunehmenden Kettenlängen der Alkylgruppen eine Vergößerung der Peakseparation beobachtet. Für die Monoschichten von beiden Klassen von Verbindungen wurden für den kathodischen Peak größere Potentialverschiebungen als für den anodischen festgestellt. Dieses deutet darauf hin, daß diese Effekte hauptsächlich durch den Transport von Protonen in den Monoschichten verursacht werden. Für die Adsorbatschichten der azobenzolhaltigen Triazatriangulenderivate wurden ähnliche Potentiale der Redoxpeaks gefunden wie für die Monoschichten der entsprechenden Amide. Allerdings weisen die geringeren Peakseparationen auf schwächer ausgeprägte sterische Beeinträchtigungen der Redoxreaktionen in den weniger dichtgepackten Adsorbatschichten hin. Wiederum wurden für Adsorbatschichten von Substanzen mit sterisch anspruchsvolleren Kopfgruppen an der Azobenzolfunktionalität geringere Reversibilitäten der Redoxreaktionen festgestellt, was auf die gleiche Weise wie für die Monoschichten der azobenzolhaltigen Amide erklärt werden kann.

Für die Monoschichten der azobenzolhaltigen Amide wurden deutlich größere Halbwertsbreiten der Redoxpeaks gefunden als für chemisorbierte Substanzen unter idealen Bedingungen zu erwarten sind (vgl. Abs. 2.4.3). Die Halbwertsbreiten nehmen mit wachsender Größe der Kopfgruppe an der Azobenzolgruppe zu. Dieses stellt ein Anzeichen dafür dar, daß die Halbwertsbreiten hauptsächlich durch abstoßende Wechselwirkungen zwischen den Adsorbatmolekülen bewirkt werden [65]. Daneben können sie zum Teil auch durch Veränderungen der Struktur der Monoschichten im Verlauf der Redoxreaktionen verursacht werden [115,117]. Die Halbwertsbreiten der Redoxpeaks sind für die Monoschichten der unterschiedlichen azobenzolhaltigen Ether ähnlich und vergleichbar mit denen, welche für irreversible Prozesse idealerweise zu erwarten sind [65] (s. a. Abs. 2.4.3). Für die Adsorbatschichten der azobenzolhaltigen Triazatriangulenderivate wurden ähnliche Halbwertsbreiten festgestellt wie für die Monoschichten der entsprechenden azobenzolhaltigen Amide. Sie können vermutlich auf die gleiche Weise erklärt werden.

Die Doppelschichtkapazitäten der Monoschichten der azobenzolhaltigen Amide sind deutlich größer als die der Monoschichten der *n*-Alkylthiole [227] und werden vermutlich hauptsächlich durch die Azobenzolfunktionalitäten bewirkt, welche als Systeme mit delokalisierten  $\pi$ -Elektronen relativ hohe Dielektrizitätskonstanten aufweisen sollten [116]. Sie ähneln den in einer vorherigen Untersuchung von Monoschichten von azobenzolhaltigen Amidien bestimmten Werten [116]. Dabei wurde für die Monoschichten einer ähnlichen Verbindung wie **1** eine vergleichbare Doppelschichtkapazität festgestellt. Allerdings wurden für die Monoschichten von entsprechenden Substanzen mit

zunehmender Kettenlänge der Kopfgruppe geringere Doppelschichtkapazitäten erhalten. Dieses entspricht nicht den in dieser Arbeit gefundenen Resultaten, jedoch sollten die höheren Konzentrationen der Azobenzolfunktionalitäten in den dichter gepackten Adsorbatschichten einer Verringerung der Doppelschichtkapazität entgegenwirken. Die relativ großen Doppelschichtkapazitäten können außerdem eventuell zum Teil durch die Einlagerung von Wassermolekülen in die Monoschichten erklärt werden. Die Doppelschichtkapazitäten der Adsorbatschichten der azobenzolhaltigen Ether und Triazatriangulenderivate sind typischerweise deutlich geringer als die der azobenzolhaltigen Amide. Dieses wird wahrscheinlich durch die vergleichsweise geringeren Bedeckungsgrade sowie die größeren Schichtdicken bewirkt.

#### 10.3.1.3 Elektronisches Tunneln

Da sich die Azobenzolgruppen in den Adsorbatschichten in einem gewissen Abstand von der Elektrodenoberfläche befinden (beispielsweise sind sie in den Monoschichten der azobenzolhaltigen Amide und Ether durch eine Alkylspacergruppe von der Elektrodenoberfläche getrennt), müssen die Elektronentransferreaktionen im wesentlichen durch elektronische Tunnelprozesse entweder durch die molekularen Ketten der Spacergruppen oder durch den Raum erfolgen [115–117, 145, 147]. Dadurch resultiert eine exponentielle Abnahme der Geschwindigkeitskonstanten der Elektronentransferprozesse mit zunehmendem Abstand der Azobenzolgruppen von der Elektrodenoberfläche [65] (s. a. Abs. 2.4.3). Außerdem wird durch die langsamere Kinetik der Elektronentransferprozesse eine größere Separation der Redoxpeaks bewirkt [115, 117]. Für die Adsorbatschichten der unterschiedlichen Amide bzw. des Triazatriangulenderivats **11** wurden Geschwindigkeitskonstanten der Elektronentransferprozesse zwischen  $10^{-2}$  und  $10^{-5} \text{ s}^{-1}$  bestimmt. Eine direkte Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Struktur der Adsorbatmoleküle konnte dabei nicht festgestellt werden. Die Geschwindigkeitskonstanten sind typischerweise größer als die, welche für Monoschichten von unterschiedlichen azobenzolhaltigen Amid- und Ethern in vorherigen Untersuchungen erhalten wurden. In diesen Experimenten wurden (pH-abhängige, vgl. Abs. 10.3.1.1) Geschwindigkeitskonstanten zwischen  $10^{-4}$  und  $10^{-6} \text{ s}^{-1}$  gefunden [115–117, 119, 145, 147].

#### 10.3.1.4 Heterogenitäten der Adsorbatschichten

Durch die elektrochemischen Untersuchungen können Informationen über die durchschnittlichen Strukturen der Adsorbatschichten abgeleitet werden. Allerdings stellen diese Schichten dynamische und defektreiche Systeme dar (s. a. Abs. 2.3). An Defektstellen in den Adsorbatschichten (z. B. an Pinhole-Defekten) können sich die Azobenzolgruppen unter Umständen in einem geringeren Abstand von der Elektrodenoberfläche befinden als in wohlgeordneten Bereichen, wodurch eine Zunahme der Tunnelwahrscheinlichkeit und damit auch der Geschwindigkeitskonstanten des Elektronentransfers resultieren sollte. Daneben können die relativ großen Halbwertsbreiten der Redoxpeaks teilweise durch

Heterogenitäten (z. B. Defekte und Unordnung) in den Adsorbatschichten bewirkt werden [115–117].

### 10.3.2 Gemischte Monoschichten

Die Untersuchungen von gemischten Monoschichten der azobenzolhaltigen Amide und Ether mit unterschiedlichen *n*-Alkylthiolen (*n*-Butanthiol, *n*-Hexanthiol, *n*-Octanthiol sowie *n*-Dodecanthiol) bzw. *N*-Acetylcysteamin als Spacermoleküle (s. a. Abs. 2.3.3) wurden durchgeführt, um sterische Beeinträchtigungen der Photoisomerisationsreaktionen der Azobenzolgruppen in den Monoschichten zu minimieren. In diesem Abschnitt werden zunächst die gemischten Monoschichten der azobenzolhaltigen Amide und anschließend die der entsprechenden Ether diskutiert.

Wie auch für die reinen Monoschichten wurde für die gemischten Monoschichten der azobenzolhaltigen Amide ein Paar von Redoxpeaks gefunden, welche durch die reduktive Protonierung bzw. oxidative Deprotonierung der Azobenzolgruppen hervorgerufen werden. Die Potentiale der Redoxpeaks hängen stark von der Art der verwendeten Spacermoleküle, aber nicht von den Konzentrationen der beiden Substanzen in den Präparationslösungen ab. Bei der Verwendung von kürzerkettigen Spacermolekülen (im Vergleich zu der Kettenlänge zwischen der Thiol- und der Azobenzolfunktionalität) wurden ähnliche Peakpotentiale gefunden wie für reine Monoschichten, wohingegen für gemischte Monoschichten mit längerkettigen Spacermolekülen größere Separationen der Redoxpeaks beobachtet wurden. Die Verringerung der Reversibilität der Redoxreaktionen der Azobenzolgruppen mit zunehmender Kettenlänge der Spacermoleküle wird eindeutig durch sterische Effekte bewirkt. Für gemischte Monoschichten von **1** und *n*-Octanthiol wurden in einer vorherigen Untersuchung [126] ebenfalls keine Veränderungen der Potentiale der Redoxpeaks im Vergleich zu reinen Monoschichten festgestellt. Da diese Effekte für gemischte Monoschichten mit längerkettigen Spacermolekülen relativ stark ausgeprägt sind, kann gefolgert werden, daß die azobenzolhaltigen Moleküle in diesen Monoschichten vorzugsweise einzeln in einer Matrix aus Spacermolekülen vorliegen. Dieses stimmt mit den Ergebnissen einer rastertunnelmikroskopischen Untersuchung von gemischten Monoschichten von **1** und *n*-Dodecanthiol [20] überein. Allerdings wurden in jener Arbeit nur Monoschichten mit relativ geringen Konzentrationen der azobenzolhaltigen Substanz verwendet, für die eine Phasenseparation aus kinetischen Gründen nicht unbedingt zu erwarten ist.

Die Ladungsdichten der Redoxpeaks zeigen für die gemischten Monoschichten eine eindeutige Abhängigkeit von der Konzentration der azobenzolhaltigen Substanzen in den Präparationslösungen, d. h. sie nehmen mit geringeren Konzentrationen nahezu linear ab. Diese Abhängigkeit entspricht den Ergebnissen einer anderen Untersuchung von gemischten Monoschichten von **1** und *n*-Octanthiol [126]. Allerdings unterscheidet sie sich für gemischte Monoschichten mit Spacermolekülen von unterschiedlicher Kettenlänge zum Teil erheblich. Für gemischte Monoschichten mit Spacermolekülen, deren Kettenlänge geringer als die Kettenlänge zwischen der Thiol- und Azobenzolgruppe in den



azobenzolhaltigen Substanzen ist, wurden typischerweise relativ große Ladungsdichten erhalten, wohingegen für entsprechende Monoschichten mit längerkettigen Spacermolekülen deutlich geringere Ladungsdichten bestimmt wurden. Diese Differenzen werden offenbar durch unterschiedlich stark ausgeprägte sterische Beeinträchtigungen der Redoxreaktionen verursacht, was ebenfalls darauf hindeutet, daß die azobenzolhaltigen Amide zumindest in den gemischten Monoschichten der längerkettigen Spacermoleküle vorzugsweise einzeln in einer Matrix aus Spacermolekülen vorliegen. Dieses kann vermutlich durch eine vergleichsweise geringe Mobilität der azobenzolhaltigen Substanzen erklärt werden. Unter dieser Voraussetzung können sich nämlich in den ersten Phasen der Adsorptionsprozesse zunächst Domänen der Spacermoleküle auf der Substratoberfläche ausbilden, in die sich anschließend durch Austauschadsorptionsreaktionen bzw. an Defekten einzelne Moleküle der azobenzolhaltigen Verbindungen einlagern.

Bei den Untersuchungen der gemischten Monoschichten von **1** und **2** mit *N*-Acetylcysteamin in dem pH-Bereich zwischen 5 und 9 konnte nachgewiesen werden, daß die Redoxreaktionen für beide Arten von gemischten Monoschichten erheblich reversibler verlaufen als für die entsprechenden reinen Monoschichten, allerdings wurde dabei für die gemischten Monoschichten von **2** eine andere Abhängigkeit der Mechanismen der Redoxreaktionen von dem pH-Wert festgestellt als für die übrigen (d. h. auch für die reinen) Monoschichten. Die Ursache dafür ist unklar. Diese Beobachtungen deuten darauf hin, daß die sterischen Beeinträchtigungen der Redoxreaktionen der Azobenzolgruppen nur in einem vergleichsweise geringeren Maße durch Wasserstoffbrückenbindungen resultieren und eher durch van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Azobenzolgruppen hervorgerufen werden.

Für die gemischten Monoschichten der azobenzolhaltigen Ether mit *n*-Alkylthiolen können wie für die reinen Monoschichten nur in den ersten Potentialzyklen ein Paar von Redoxpeaks festgestellt werden. Wenn die Messungen allerdings in Potentialbereichen erfolgen, die nur teilweise in den kathodischen Peak und nicht in den anodischen Peak hineinreichen, wird für die gemischten Monoschichten mit relativ kurzkettigen *n*-Alkylthiolen (z. B. für die Monoschichten von **6** mit *n*-Propanthiol, *n*-Butanthiol bzw. *n*-Hexanthiol) ein zusätzlicher anodischer Peak gefunden, wohingegen für die gemischten Monoschichten mit längerkettigen *n*-Alkylthiolen (für die Monoschichten von **6** mit *n*-Octanthiol, *n*-Dodecanthiol) nur Ströme durch die Umladung der elektrochemischen Doppelschicht beobachtet werden können. Der zusätzliche anodische Peak wird u. a. wegen der Abhängigkeit von der Kettenlänge der Spacermoleküle mit der Oxidation der protonierten Azobenzolfunktionalitäten in den Monoschichten assoziiert.

Die gemischten Monoschichten von **6** und *n*-Butanthiol wurden in einem Bereich zwischen pH = 5 und 9 untersucht. Dabei wurde festgestellt, daß das Potential des anodischen Peaks für auf identische Weise präparierte Monoschichten nahezu konstant ist, wohingegen das Potential des kathodischen Peaks zu variieren scheint, was der pH-Abhängigkeit, welche für reine **1**- bzw. **2**-Monoschichten beobachtet wurde, im wesentlichen entspricht. Dieses stellt ein weiteres Anzeichen dafür dar, daß es sich bei

diesen Prozessen um Redoxreaktionen der Azobenzolgruppen handelt. Daneben wurde für gemischte Monoschichten von **6** und *n*-Butanthiol eine deutliche Abhängigkeit des Potentials des anodischen Peaks von den Konzentrationen der beiden Substanzen in den Präparationslösungen beobachtet. Das Potential des anodischen Peaks verschiebt sich bei sehr hohen Konzentrationen der **6**-Moleküle zu positiveren Werten. Dieses kann unter der Voraussetzung, daß sich der kathodische Peak nicht ebenfalls verschiebt, durch eine abnehmende Reversibilität der Redoxreaktionen interpretiert werden, welche durch zunehmende sterische Effekte zwischen den **6**-Molekülen in den Monoschichten bewirkt wird. Ähnliche Effekte konnten für die gemischten Monoschichten der azobenzolhaltigen Amide vermutlich deshalb nicht beobachtet werden, weil erst bei relativ hohen Konzentrationen der Azobenzolgruppen in den Monoschichten deutliche Verschiebungen aufzutreten scheinen und keine gemischten Monoschichten der Amide mit derartig hohen Konzentrationen der Azobenzolgruppen untersucht wurden. Eine Abhängigkeit der Ladungsdichte von den Konzentrationen der beiden Substanzen in den Monoschichten kann wegen der relativ großen Streuungen nicht nachgewiesen werden. Die exakten Konzentrationen der Azobenzolgruppen in den Monoschichten sind daher unbekannt. Desweiteren wurde eine Abhängigkeit des Potentials des anodischen Peaks von der Art der verwendeten *n*-Alkylthiolspacermoleküle festgestellt. Dabei wurden für die Monoschichten mit kürzerkettigen Spacer-molekülen negativere Potentiale und somit vermutlich auch geringere sterische Beeinträchtigung gefunden als für Monoschichten mit länger-kettigen Spacer-molekülen. Für gemischte Monoschichten mit unterschiedlichen Spacer-molekülen wurden im Rahmen der Meßgenauigkeit nahezu identische Ladungsdichten beobachtet.

## 10.4 Isomerisierbarkeit der Adsorbatschichten

Für sämtliche Arten der in dieser Arbeit untersuchten azobenzolhaltigen Verbindungen in der Lösungsphase konnten die photoinduzierten trans-cis- bzw. cis-trans-Isomerisationsreaktionen mittels UV-Vis-Absorptionsspektroskopie eindeutig nachgewiesen werden. Dabei wurden für alle Substanzen ähnliche Veränderungen festgestellt. Allerdings scheinen die Photoisomerisationsreaktionen in diesen Experimenten nicht vollständig reversibel zu verlaufen bzw. die trans-cis-Isomerisation schneller als die cis-trans-Isomerisation zu erfolgen.

Um die Photoisomerisationsreaktionen der Azobenzolgruppen in den Adsorbatschichten zu untersuchen, wurden zum einen die Schichten in Lösungen präpariert, die mit UV-Licht (365 nm) oder blauem Licht (435 nm) bestrahlt wurden. Dadurch war es möglich, die Konzentrationen der cis- bzw. trans-konfigurierten Azobenzolgruppen in den Adsorbatschichten zu maximieren und somit mögliche strukturelle Unterschiede zwischen diesen Schichten besser nachzuweisen. Zum anderen wurden die Isomerisationsreaktionen auch direkt untersucht, indem die Adsorbatschichten mit UV-Licht bzw. blauem Licht bestrahlt wurden. Dafür wurden photoelektrochemische Messungen, Oberflächenplasmonenresonanzspektroskopie sowie Raman-Spektroskopie verwendet.

Für die Monoschichten des azobenzolhaltigen Amids **1**, welche in mit UV-Licht bestrahlten Lösungen präpariert wurden, konnten im Vergleich zu in unbestrahlten oder in mit blauem Licht bestrahlten Lösungen hergestellten Monoschichten dieser Substanz keine Unterschiede festgestellt werden. Dieses deutet darauf hin, daß unabhängig davon, wie groß die relativen Konzentrationen der Moleküle mit trans- bzw. cis-konfigurierten Azobenzolgruppen in den Präparationslösungen sind, die Azobenzolgruppen vorzugsweise in trans-Konfiguration vorliegen. Daher kann davon ausgegangen werden, daß entweder die Moleküle mit einer cis-konfigurierten Azobenzolfunktionalität in einem deutlich geringeren Maße auf die Oberflächen adsorbieren können als solche mit einer trans-konfigurierten Gruppe, die Azobenzolgruppen durch Wechselwirkungen der Adsorbatmoleküle mit dem metallischen Substrat bzw. durch intermolekulare Wechselwirkungen (insbesondere durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Amidgruppen) im Verlauf der Adsorptionsprozesse in trans-Konfiguration geschaltet werden, oder, die Adsorbatmoleküle mit einer cis-konfigurierten Azobenzolgruppe in Austauschadsorptionsprozessen durch solche mit einer trans-konfigurierten Funktionalität verdrängt werden. Im Gegensatz dazu können für die Monoschichten der azobenzolhaltigen Ether sowie die Adsorbatschichten der azobenzolhaltigen Triazatriangulenderivate, welche in mit UV-Licht bestrahlten Lösungen präpariert wurden, im Vergleich zu in unbestrahlten oder in mit blauem Licht bestrahlten Lösungen hergestellten Adsorbatschichten dieser Substanzen deutliche Unterschiede nachgewiesen werden, welche durch die Existenz von cis-konfigurierten Azobenzolgruppen in den Adsorbatschichten erklärt werden können. Die Adsorbatschichten dieser beiden Klassen von Verbindungen weisen im Vergleich zu denen der azobenzolhaltigen Amide geringere Packungsdichten auf. Die daraus resultierenden geringeren intermolekularen Wechselwirkungen bzw. sterischen Beeinträchtigungen sollten eine deutlich bessere Isomerisierbarkeit bewirken.

Bei den direkten photoelektrochemischen Untersuchungen der Monoschichten der azobenzolhaltigen Amide konnten praktisch keine Veränderungen der elektrochemischen Reaktivität festgestellt werden. Dieses war auch für gemischte Monoschichten dieser Substanzen mit *n*-Alkylthiolen bzw. *N*-Acetylcysteamin der Fall, obwohl die Konzentrationen der Azobenzolgruppen in diesen Schichten im Vergleich zu reinen Monoschichten deutlich reduziert waren und dementsprechend genügend mittleres freies Volumen für die Photoisomerisationsreaktionen vorhanden gewesen sein sollte. Der Umstand, daß für diese Monoschichten keine Isomerisationsreaktionen nachgewiesen werden können, kann vermutlich durch sterische Beeinträchtigungen (z. B. durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Amidgruppen) sowie elektronische Effekte (die Amidgruppe stellt einen Elektronenakzeptor dar) erklärt werden.

	<b>5</b>	<b>5</b> & <i>n</i> -Butanthiol	<b>6</b> & <i>n</i> -Butanthiol	<b>6</b> & <i>n</i> -Hexanthiol
$E_{pa}$ / mV	$-185 \pm 0.0$	$-175$	$-159 \pm 4$	$-123$
$\sigma_{pa}$ / $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	$4.27 \pm 0.00$	$0.31$	$1.32 \pm 0.57$	$0.89$
$\Delta E_{pa}$ / mV (aus $\rightarrow$ UV)	$37.7 \pm 0.0$	$24.5 \pm 3.0$	$24.8 \pm 12.2$	$31.7 \pm 8.4$
$\Delta E_{pa}$ / mV (UV $\rightarrow$ aus)	$-35.7 \pm 5.6$	$-17.2 \pm 3.0$	$-17.9 \pm 10.6$	$-37.7 \pm 2.8$
$\Delta\sigma_{pa}$ / $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (aus $\rightarrow$ UV)	$5.46 \pm 0.04$	$0.33 \pm 0.13$	$2.44 \pm 0.91$	$2.31 \pm 0.27$
$\Delta\sigma_{pa}$ / $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (UV $\rightarrow$ aus, 1. Zyklus)	$-2.69 \pm 0.63$	$-0.31 \pm 0.04$	$-1.64 \pm 0.69$	$-1.69 \pm 0.22$
$\Delta\sigma_{pa}$ / $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (UV $\rightarrow$ aus, 2. Zyklus)	$-5.54 \pm 0.39$	$-0.36 \pm 0.05$	$-2.05 \pm 0.82$	$-1.94 \pm 0.20$
	<b>7</b> & <i>n</i> -Butanthiol	<b>7</b> & <i>n</i> -Hexanthiol	<b>8</b> & <i>n</i> -Butanthiol	<b>8</b> & <i>n</i> -Hexanthiol
$E_{pa}$ / mV	$-175$	$-169 \pm 42$	$-175$	$-179 \pm 3$
$\sigma_{pa}$ / $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	$1.90$	$1.53 \pm 1.05$	$1.06 \pm 0.00$	$0.52 \pm 0.23$
$\Delta E_{pa}$ / mV (aus $\rightarrow$ UV)	$36.7 \pm 1.4$	$47.1 \pm 20.0$	$38.7 \pm 1.4$	$7.9 \pm 0.0$
$\Delta E_{pa}$ / mV (UV $\rightarrow$ aus)	$-26.8 \pm 4.2$	$-19.8 \pm 11.9$	$-48.8 \pm 9.7$	$-7.9 \pm 2.8$
$\Delta\sigma_{pa}$ / $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (aus $\rightarrow$ UV)	$1.64 \pm 0.30$	$2.52 \pm 1.11$	$1.67 \pm 0.71$	$0.58 \pm 0.28$
$\Delta\sigma_{pa}$ / $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (UV $\rightarrow$ aus, 1. Zyklus)	$-0.34 \pm 0.24$	$-1.55 \pm 0.35$	$-1.30 \pm 0.32$	$-0.37 \pm 0.24$
$\Delta\sigma_{pa}$ / $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (UV $\rightarrow$ aus, 2. Zyklus)	$-1.68 \pm 0.51$	$-2.17 \pm 0.77$	$-1.55 \pm 0.40$	$-0.42 \pm 0.22$
	<b>11</b>		<b>12</b>	
$E_{pa}$ / mV			$-51 \pm 13$	$-39 \pm 4$
$\sigma_{pa}$ / $\mu\text{C}/\text{cm}^2$			$1.84 \pm 0.06$	$1.24$
$\Delta E_{pa}$ / mV (aus $\rightarrow$ UV)			$5.2 \pm 2.3$	$2.6 \pm 5.0$
$\Delta E_{pa}$ / mV (UV $\rightarrow$ aus)			$-5.9 \pm 2.8$	$-4.6 \pm 4.1$
$\Delta\sigma_{pa}$ / $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (aus $\rightarrow$ UV)			$0.59 \pm 0.02$	$0.45 \pm 0.27$
$\Delta\sigma_{pa}$ / $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (UV $\rightarrow$ aus, 1. Zyklus)			$-0.40 \pm 0.21$	$-0.17 \pm 0.02$
$\Delta\sigma_{pa}$ / $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (UV $\rightarrow$ aus, 2. Zyklus)			$-0.54 \pm 0.03$	$-0.25 \pm 0.05$

Tab. 31: Übersicht über die für verschiedene azobenzolhaltige Adsorbatschichten auf einkristallinen Au(111)-Oberflächen in photoelektrochemischen Experimenten in 0.1 M NaClO<sub>4</sub> und Britton-Robinson-Puffer (pH = 5) bei einer Meßgeschwindigkeit von 20 mV/s bestimmten Potentiale und Ladungsdichten des anodischen Peaks sowie die Veränderungen dieser beiden Meßgrößen bei der Bestrahlung mit UV-Licht (365 nm) bzw. nach der Beendigung der UV-Bestrahlung. Die gemischten Monoschichten wurden in Lösungen präpariert, welche 0.8 mM des azobenzolhaltigen Ethers und 0.2 mM des *n*-Alkylthiols enthielten.

Im Gegensatz dazu konnten für die reinen Monoschichten des kürzestkettigen azobenzolhaltigen Ethers (**5**), die gemischten Monoschichten der Ether mit relativ kurzketten *n*-Alkylthiolen (z. B. für gemischte Monoschichten von **6** mit *n*-Propanthiol, *n*-Butanthiol bzw. *n*-Hexanthiol) sowie die Adsorbatschichten der azobenzolhaltigen Triaza-triangulenderivate photoinduzierte Veränderungen der elektrochemischen Reaktivität festgestellt werden. Diese äußerten sich bei Messungen, die in Potentialbereichen durchgeführt wurden, welche nur teilweise in den kathodischen Peak hineinreichen (s. a. Abs. 10.3.2), in einer Verschiebung der Redoxpeaks bei der Bestrahlung mit UV-Licht (365 nm) zu positiveren Potentialen sowie einer Vergrößerung der Ladungsdichte des anodischen Peaks. Nach dem Abschalten der UV-Bestrahlung wurde im wesentlichen eine Regeneration der ursprünglichen elektrochemischen Reaktivität der unbestrahlten

Probe festgestellt, wobei allerdings für die Ladungsdichte eine Hysterese im ersten Potentialzyklus beobachtet wurde, die dadurch resultiert, daß die Probe nach dem letzten Redoxzyklus bis zum Ende der Messung weiter mit UV-Licht bestrahlt wurde. Eine vergleichbare Hysterese bzgl. des Potentials des anodischen Peaks konnte nicht eindeutig nachgewiesen werden, da in sämtlichen Messungen in den ersten Potentialzyklen im Vergleich zu den folgenden Zyklen eine Verschiebung der Redoxpotentiale durch Aufladungseffekte auftrat (das Elektrodenpotential wurde zwischen den Teilmessungen bei positiveren Potentialen als dem anodischen Peakpotential gehalten). Desweiteren war es für die Adsorbatschichten der azobenzolhaltigen Triazatriangulenderivate im Gegensatz zu den Monoschichten der azobenzolhaltigen Ether möglich, Messungen in Potentialbereichen durchzuführen, die sich über die gesamte Redoxreaktion der Azobenzolgruppen erstreckten. Im Verlauf dieser Untersuchungen wurden bei der Bestrahlung mit UV-Licht keine Verschiebungen der Redoxpotentiale festgestellt, allerdings konnten deutlich größere Veränderungen der Ladungsdichte der Redoxpeaks nachgewiesen werden. Dabei wurde insbesondere im Bereich der positiven Flanken der Redoxpeaks eine Vergrößerung der Ströme beobachtet. Nach der Beendigung der UV-Bestrahlung wurde wie bei den anderen Messungen eine Regeneration der ursprünglichen elektrochemischen Reaktivität festgestellt.

Die photoinduzierten Veränderungen der elektrochemischen Reaktivität können unter der Annahme, daß die Redoxreaktionen der trans-konfigurierten Azobenzolgruppen in den Adsorbatschichten bei negativeren Potentialen als die der cis-konfigurierten erfolgen, durch die photoinduzierte trans-cis- bzw. die elektrochemisch induzierte cis-trans-Isomerisation erklärt werden. Auch für reines Azobenzol in nichtwässrigen Elektrolyten wurde unter bestimmten Bedingungen ähnliche Verschiebungen des anodischen Peaks beobachtet [74] (s. a. Abs. 2.4.4). Allerdings können diese Verschiebungen nicht leicht erklärt werden, da bei der reduktiven Protonierung von physisorbiertem Azobenzol auf einer HOPG-Elektrode, unabhängig davon, ob das Molekül ursprünglich in trans- oder cis-Konfiguration vorliegt, ausschließlich trans-konfiguriertes Hydrazobenzol entsteht [6] (vgl. Abs. 2.2), weshalb auch für Azobenzolderivate die oxidative Deprotonierung an einem bestimmten Potential erwartet werden sollte. Die Abweichungen von dem idealen Verhalten können möglicherweise durch sterische Beeinträchtigungen durch intermolekulare Wechselwirkungen, durch welche die unterschiedlichen Strukturen der reduzierten protonierten Adsorbatspezies stabilisiert werden, oder durch die Existenz von partiell protonierten Adsorbatspezies mit intakten N=N-Doppelbindungen erklärt werden. Anzeichen für eine nur teilweise verlaufende Protonierung der Azobenzolgruppen in Monoschichten der Amide und Ether wurde in verschiedenen elektrochemischen Untersuchungen gefunden [115, 117, 119, 145, 147] (vgl. Abs. 10.3).

Die für die Adsorbatschichten der unterschiedlichen azobenzolhaltigen Ether und Triazatriangulenderivate bestimmten Potentiale und Ladungsdichten des anodischen Peaks sowie die Veränderungen dieser beiden Meßgrößen bei der Bestrahlung mit UV-Licht bzw. nach der Beendigung der Bestrahlung sind für photoelektrochemische Experimente,

welche in 0.1 M NaClO<sub>4</sub> und Britton-Robinson-Puffer (pH = 5) bei einer Meßgeschwindigkeit von 20 mV/s erfolgten, in Tab. 31 aufgeführt. Der anodische Peak wurde für sämtliche Monoschichten der azobenzolhaltigen Ether bei ähnlichen Potentialen gefunden. Auch die photoinduzierten Veränderungen waren für alle Monoschichten der azobenzolhaltigen Ether vergleichbar. Dabei wurden für die reinen Monoschichten des kürzestkettigen azobenzolhaltigen Ethers **5** wie zu erwarten deutlich größere Veränderungen der Ladungsdichte als für die gemischten Monoschichten beobachtet. Für die gemischten Monoschichten können keine eindeutigen Auswirkungen von sterischen Effekten durch unterschiedliche Kettenlängen der azobenzolhaltigen Ether bzw. Spacermoleküle nachgewiesen werden. Allerdings sind die vergleichsweise geringen Veränderungen für die gemischten Monoschichten von **5** und *n*-Butanthiol sowie von **8** und *n*-Hexanthiol auffällig. Für die reinen Monoschichten der längerkettigen azobenzolhaltigen Ether (**6**, **7**, **8**) konnten in dem untersuchten Potentialbereich keine anodischen Peaks festgestellt werden, sondern nur Ströme, die durch die Umladung der elektrochemischen Doppelschicht bewirkt werden, was vermutlich durch sterische Effekte verursacht wird. Aus diesem Grund war es nicht möglich, photoinduzierte Veränderungen der elektrochemischen Reaktivität der Azobenzolgruppen in den Monoschichten nachzuweisen. Dementsprechend kann nach dem momentanen Kenntnisstand allerdings auch nicht ausgeschlossen werden, daß diese tatsächlich stattfinden können. Im Vergleich zu den Monoschichten der azobenzolhaltigen Ether wurden die anodischen Peaks für die Adsorbatschichten der azobenzolhaltigen Triazatriangulenderivate bei deutlich positiven Potentialen gefunden. Außerdem waren die Veränderungen der Ladungsdichten im Vergleich zu denen der Monoschichten der azobenzolhaltigen Ether relativ gering. Dieses könnte durch größere sterische Beeinträchtigungen der Redoxreaktionen sowie die elektronische Struktur der Adsorbatmoleküle bewirkt werden.

Außerdem wurden diese Isomerisationsreaktionen für gemischte Monoschichten von **6** und *n*-Butanthiol in einem pH-Bereich zwischen 5 und 9 untersucht. Dabei wurden bei niedrigeren pH-Werten (insbesondere bei pH = 5) bei bzw. nach der Bestrahlung mit UV-Licht größere Verschiebungen des Potentials sowie größere Veränderungen der Ladungsdichte des anodischen Peaks festgestellt als bei höheren pH-Werten. Diese pH-Abhängigkeit könnte darauf hindeuten, daß die Redoxreaktionen nicht an den Azobenzolgruppen, sondern an teilweise protonierten Azobenzolgruppen in den Monoschichten erfolgen oder sich die Mechanismen der Redoxreaktionen bei niedrigeren pH-Werten grundlegend verändern.

Bei den Raman-spektroskopischen Untersuchungen von Gap-Mode-SERS-Proben von gemischten Monoschichten von **6** und *n*-Butanthiol auf rauhen, transparenten Au-Filmen auf Glas wurden für während der Messungen mit UV-Licht bestrahlte Proben unterschiedliche Spektren erhalten als für unbestrahlte Proben. Die Differenzen in den Spektren können eventuell ebenfalls durch die trans-cis- bzw. cis-trans-Photoisomerisationsreaktionen der Azobenzolgruppen in den Monoschichten erklärt werden. Der Umstand, daß die Spektren der mit UV-Licht bestrahlten Proben nach dem Abschalten der Be-

strahlung nicht stabil sind, was nicht den Ergebnissen der elektrochemischen Experimente bzw. denen der Oberflächenplasmonenresonanzmessungen entspricht, wird möglicherweise dadurch verursacht, daß die Raman-Streuung durch Strahlung mit einer Wellenlänge von  $\lambda_{\text{ex}} = 632.8$  nm angeregt wird, und diese die cis-trans-Rückisomerisation auslöst. Allerdings können thermische Effekte oder Störungen des Detektors durch die Bestrahlung der Proben mit UV-Licht während dieser Messungen nicht völlig ausgeschlossen werden.

	<b>5</b>	<b>5 &amp; <i>n</i>-Butanthiol</b>	<b>6 &amp; <i>n</i>-Butanthiol</b>
Relaxationszeit (trans $\rightarrow$ cis) / s	$11.0 \pm 2.6$	$19.5 \pm 18.2$	$7.1 \pm 5.6$
Quanteneffizienz	$(0.95 \pm 0.52) \cdot 10^{-3}$	$(19 \pm 24) \cdot 10^{-6}$	$(0.11 \pm 0.12) \cdot 10^{-3}$

	<b>6 &amp; <i>n</i>-Butanthiol</b>
Relaxationszeit (trans $\rightarrow$ cis) / s	$87.7 \pm 25.0$
Quanteneffizienz	$(22 \pm 18) \cdot 10^{-6}$
Relaxationszeit (cis $\rightarrow$ trans) / s	$55.9 \pm 28.3$
Quanteneffizienz	$(34 \pm 34) \cdot 10^{-6}$

Tab. 32: Die für unterschiedliche gemischte Monoschichten der azobenzolhaltigen Ether auf einkristallinen Au(111)-Oberflächen in photoelektrochemischen Experimenten (oben) bzw. Oberflächenplasmonenresonanzmessungen (unten) bestimmten Relaxationszeiten und Quanteneffizienzen der Photoisomerisationsreaktionen. Die gemischten Monoschichten wurden in Lösungen präpariert, welche 0.8 mM des azobenzolhaltigen Ethers und 0.2 mM des *n*-Alkylthiols enthielten. Die photoelektrochemischen Messungen erfolgten in 0.1 M NaClO<sub>4</sub> und Britton-Robinson-Puffer (pH = 5) bei einer Meßgeschwindigkeit von 20 mV/s.

Die Kinetik der trans-cis- bzw. cis-trans-Isomerisationsreaktionen der Azobenzolgruppen in den gemischten Monoschichten der Ether wurde mittels photoelektrochemischen Experimenten sowie Oberflächenplasmonenresonanzspektroskopie untersucht. Die photoinduzierten trans-cis- bzw. cis-trans-Isomerisationsreaktionen verlaufen in Prozessen 1. Ordnung. Die Relaxationszeiten und die damit bestimmten Quanteneffizienzen sind in Tab. 32 dargestellt. Für die trans-cis-Isomerisationsreaktionen wurden in den elektrochemischen Experimenten deutlich geringere Relaxationszeiten als in den Oberflächenplasmonenresonanzmessungen gefunden. Dieses kann möglicherweise mit verschiedenen Strukturen der Monoschichten auf den unterschiedlichen Substraten oder durch die bei den Oberflächenplasmonenresonanzmessungen weniger genau bestimmte Intensität des UV-Lichts erklärt werden. Die Photoisomerisierbarkeit entspricht im wesentlichen der,

welche in vorherigen Untersuchungen [7, 8, 16, 149] bei der Bestrahlung von azobenzolhaltigen Monoschichten mit UV-Licht festgestellt wurde. In einer ähnlichen Untersuchung von Monoschichten von verschiedenen azobenzolhaltigen Ethern und asymmetrischen Disulfiden in Hexan mittels Oberflächenplasmonenresonanzspektroskopie [7, 8] wurden für die trans-cis-Photoisomerisation Relaxationszeiten zwischen ca. 4 und 11 s bestimmt, wohingegen die cis-trans-Photoisomerisation mit Relaxationszeiten zwischen ca. 61 und 243 s deutlich langsamer erfolgte. Für reine **5**-Monoschichten wurden größere Quanteneffizienzen als für die gemischten Monoschichten erhalten, da letztere geringere Bedeckungsgrade der azobenzolhaltigen Substanzen aufwiesen, sich das photostationäre Gleichgewicht allerdings nach ähnlichen Zeiten einstellte. Die für die gemischten Monoschichten von **6** und *n*-Butanthiol in den photoelektrochemischen Experimenten gefundenen Quanteneffizienzen sind deutlich größer als die in den Oberflächenplasmonenresonanzmessungen bestimmten. Dieses kann damit erklärt werden, daß die Beleuchtungsstärke nicht ähnlich genau bekannt ist wie bei den photoelektrochemischen Untersuchungen und daher möglicherweise ein zu hoher Wert bei der Berechnung verwendet wurde, sowie, da bei den Oberflächenplasmonenresonanzmessungen im Vergleich zu den elektrochemischen Messungen andere Substrate benutzt wurden (sog. Sensorchips, s. a. Abs. 4.1.2) und somit der Bedeckungsgrad der **6**-Moleküle in beiden Arten von Monoschichten nicht identisch sein muß. Die für die reinen **5**-Monoschichten erhaltene Quanteneffizienz ähnelt den in einer Untersuchung der Photoisomerisationsreaktionen von Monoschichten von azobenzolhaltigen Ethern mit unterschiedlichen Kettenlängen ( $\text{CH}_3\text{-Azo-O-(CH}_2)_n\text{-SH}$ ,  $n = 4, 6, 9, 12$ ) auf Au-Kolloidpartikeln mittels Absorptionsspektroskopie, Fluoreszenzspektroskopie sowie  $^1\text{H}$ -Kernmagnetresonanz bestimmten Werten [9]. Für diese Monoschichten wurden mit zunehmender Kettenlänge der Adsorbatspezies für die trans-cis-Isomerisation größere Quanteneffizienzen festgestellt. Für die Substanz mit der kürzesten Kettenlänge, die am ehesten mit **5** vergleichbar ist, wurde eine Quanteneffizienz von  $(7.3 \pm 2.3) \cdot 10^{-4}$  und für die mit der größten Kettenlänge eine von  $(6.7 \pm 2.2) \cdot 10^{-2}$  erhalten. Außerdem wurden bei Untersuchungen von tetra-*tert*-Butyl-Azobenzol auf Au(111)-Oberflächen Quanteneffizienzen für die trans-cis-Photoisomerisation von  $\leq 7 \cdot 10^{-9}$  gefunden [85, 86]. Die cis-trans-Isomerisation durch thermische Relaxation kann in den photoelektrochemischen Experimenten innerhalb der Meßdauer (d. h. bis zu  $\approx 10$  Minuten) nicht nachgewiesen werden. Dieses entspricht dem Verhalten dieser Substanzen in der Lösungsphase. Die Methode der Oberflächenplasmonenresonanzmessungen ist erheblich besser geeignet, um Untersuchungen der Kinetik der Isomerisationsprozesse durchzuführen als die relativ aufwendigen und indirekten photoelektrochemischen Messungen.



Insgesamt konnte gezeigt werden, daß es möglich ist, verschiedene Arten von photo- bzw. elektrochemisch isomerisierbaren azobenzolhaltigen Adsorbatschichten auf Au(111)-Oberflächen zu präparieren. Voraussetzungen für die Photoisomerisierbarkeit dieser Schichten sind, daß die Adsorbatschichten nicht zu dichtgepackte Strukturen ausbilden bzw. sterische Beeinträchtigungen der Isomerisationsprozesse minimiert werden (gegebenenfalls ist dafür die Präparation von gemischten Monoschichten erforderlich) und die Adsorbatmoleküle eine geeignete elektronische Struktur aufweisen. Die (gemischten) Monoschichten der azobenzolhaltigen Ether stellen die effizientesten in dieser Arbeit untersuchten photoschaltbaren Systeme dar, wohingegen die Adsorbatschichten der azobenzolhaltigen Triazatriangulenderivate, dadurch, daß sie nur vergleichsweise geringe Wechselwirkungen mit dem metallischen Substrat eingehen können, d. h., die Azobenzolgruppen stärker von den Einflüssen des Substrats entkoppelt sind, und verhältnismäßig weniger dichtgepackte Adsorbatschichten ausbilden, sehr vielversprechende Kandidaten für die Präparation von mit hoher Effizienz schaltbarer Systeme auf der Basis von Azobenzol darstellen. Allerdings ist es dafür notwendig, die Strukturen dieser Adsorbatschichten deutlich zu optimieren. Insbesondere muß die Bildung von Multischichten z. B. durch Modifikation der chemischen Struktur der Adsorbatmoleküle unterbunden werden.

## 11 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die Struktur von azobenzolhaltigen selbstorganisierten Adsorbatschichten auf (111)-orientierten Au-Substraten charakterisiert und deren Photoisomerisierbarkeit untersucht. Diese Adsorbatschichten wurden mit azobenzolhaltigen Thiolen, die eine Amid- bzw. Etherfunktionalität aufweisen, sowie mit azobenzolhaltigen Triazatriangulenderivaten präpariert. Neben den reinen Schichten der Amide und Ether wurden auch gemischte Monoschichten dieser Substanzen mit unterschiedlichen *n*-Alkylthiolen hergestellt.

Die strukturelle Charakterisierung der Adsorbatschichten erfolgte mittels Rastertunnelmikroskopie, Röntgenreflektivitätsmessungen, Ellipsometrie, Raman-Spektroskopie und zyklischer Voltammetrie. Die azobenzolhaltigen Amide und Ether bildeten dichtgepackte Monoschichten, welche durch intermolekulare van-der-Waals-Wechselwirkungen bzw. bei den azobenzolhaltigen Amidgruppen zusätzlich durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Amidfunktionalitäten stabilisiert werden. Im Gegensatz dazu bildeten die azobenzolhaltigen Triazatriangulenderivate Multischichten, was auf Wechselwirkungen zwischen den aromatischen Gruppen in den Molekülen zurückgeführt werden kann. In den elektrochemischen Untersuchungen werden ausgeprägte Abhängigkeiten der reduktiven Protonierungs- bzw. oxidativen Deprotonierungsreaktionen der Azobenzolgruppen in den Adsorbatschichten von der Stärke der intermolekularen Wechselwirkungen sowie von dem pH-Wert gefunden. Um Raman-Spektren von Adsorbatschichten auf wohldefinierten, auf atomarer Skala ebenen Substraten zu erhalten, kann die sogenannte Gap-Mode-SERS-Technik verwendet werden. Die Raman-Spektren der Adsorbatschichten der unterschiedlichen Substanzen weisen sehr große Ähnlichkeiten auf, was dadurch hervorgerufen wird, daß Azobenzol einen vergleichsweise starken Raman-Streuer darstellt. Allerdings können dabei definierte Zusammenhänge zwischen der Struktur der Adsorbatmoleküle und der Struktur der Spektren festgestellt werden. Die Azobenzolfunktionalitäten liegen in den Adsorbatschichten vornehmlich in *trans*-Konfiguration vor. Obwohl die Raman-Spektren der kristallinen Substanzen nahezu identisch mit denen der entsprechenden Gap-Mode-SERS-Spektren sind, können eindeutige Unterschiede nachgewiesen werden, welche vermutlich durch die Orientierung der Moleküle in den Adsorbatschichten bewirkt werden.

Die Untersuchungen der Photoisomerisationsreaktionen der Azobenzolgruppen in den Adsorbatschichten wurden mittels photoelektrochemischen Experimenten, Oberflächenplasmonenresonanzmessungen sowie Raman-Spektroskopie durchgeführt. Für die reinen und gemischten Monoschichten der azobenzolhaltigen Amide können praktisch keine photoinduzierten Veränderungen der elektrochemischen Reaktivität nachgewiesen werden. Dieses wird vermutlich durch sterische Beeinträchtigungen sowie die elektronische Struktur der Adsorbatmoleküle bewirkt. Im Gegensatz dazu werden für reine Monoschichten des kürzestkettigen untersuchten azobenzolhaltigen Ethers, für die gemischten Monoschichten der azobenzolhaltigen Ether mit relativ kurzkettigen *n*-Alkylthiolen sowie für die Adsorbatschichten der azobenzolhaltigen Triazatriangulenderivate sehr

ähnliche photoinduzierte Veränderungen der elektrochemischen Reaktivität beobachtet, welche durch die Isomerisation der Azobenzolgruppen in den Adsorbatschichten hervorgerufen werden. Die photoinduzierten trans-cis- bzw. cis-trans-Isomerisationsreaktionen erfolgen in Prozessen 1. Ordnung. Die Quanteneffizienzen dieser Prozesse liegen im Bereich von  $\leq 10^{-3}$ . Die cis-trans-Isomerisation durch thermische Relaxation kann für Meßdauern von bis zu mehreren Minuten nicht beobachtet werden. Außerdem können in den Gap-Mode-SERS-Spektren von gemischten Monoschichten eines azobenzolhaltigen Ethers mit *n*-Butanthiol eindeutige photoinduzierte Effekte nachgewiesen werden, welche vermutlich ebenfalls durch die Isomerisationsreaktionen der Azobenzolgruppen in den Adsorbatschichten verursacht werden.

Insgesamt konnte gezeigt werden, daß es möglich ist, wohlgeordnete photoschaltbare Adsorbatschichten mit verschiedenen Arten von azobenzolhaltigen Substanzen auf definierten, auf atomarer Skala ebenen metallischen Substraten zu präparieren. Um die Zusammenhänge zwischen der Struktur der Adsorbatschichten und deren Photoschaltverhalten besser zu verstehen, ist es nötig, diese Schichten mit direkteren Methoden wie z. B. Rastertunnelmikroskopie und Oberflächenplasmonenresonanzmessungen zu untersuchen. Daneben sollte es durch Kombination von derartigen Experimenten möglich sein, sowohl die Struktur als auch die Photoschaltbarkeit der Adsorbatschichten iterativ deutlich zu optimieren. Die Triazatriangulenderivate sind dafür besonders vielversprechend, da es möglich ist, sie mit einer Vielzahl von funktionellen Gruppen zu versehen und in definierten Strukturen auf metallische Substrate aufzubringen. Außerdem müssen die Resultate der Raman-spektroskopischen Untersuchungen besser verstanden werden, um die beobachteten photoinduzierten Effekte genauer interpretieren zu können.

## 12 Anhang

### 12.1 Chemikalien

Substanz	Qualität	Hersteller
Wasser	Milli-Q, 18.2 M $\Omega$ cm	Purelab Optima/Maxima
Schwefelsäure	p. A.	Merck
Wasserstoffperoxid	30%, p. A.	Merck
Ethanol	p. A.	Merck
Ethylenglycol	p. A.	Merck
Salzsäure	32%, p. A.	Merck

Tab. 33: Für die Präparation verwendete Substanzen.

Substanz	Qualität	Hersteller
Ethanol	p. A.	Merck
Isopropanol	p. A.	Merck
Aceton	p. A.	Merck
Dichlormethan	p. A.	Merck
Chloroform	p. A.	Merck
Benzol	p. A.	Merck
Benzol	Uvasol	Merck
Toluol	p. A.	Merck
Toluol	Uvasol	Merck

Tab. 34: Lösungsmittel.

Substanz	Qualität	Synthese
<i>N</i> -(2-Mercaptoethyl)-4-phenylazo-benzamid ( <b>1</b> )	≥ 99%	C. Bornholdt
4-(4-Iodphenylazo)- <i>N</i> -(2-mercaptoethyl)-benzamid ( <b>2</b> )	≥ 99%	C. Bornholdt
4-(4-Hexylphenylazo)- <i>N</i> -(2-mercaptoethyl)-benzamid ( <b>3</b> )	≥ 99%	D. Zargarani
3-(4-(4-Phenylazo)phenoxy)propan-1-Thiol ( <b>5</b> )	≥ 99%	D. Zargarani
3-(4-(4-Hexylphenylazo)phenoxy)propan-1-Thiol ( <b>6</b> )	≥ 99%	C. Bornholdt / D. Zargarani
6-(4-(4-Phenylazo)phenoxy)hexan-1-Thiol ( <b>7</b> )	≥ 99%	D. Zargarani
6-(4-(4-Hexylphenylazo)phenoxy)hexan-1-Thiol ( <b>8</b> )	≥ 99%	D. Zargarani
4,4'-Azobenzoldicarboxylsäure	≥ 99%	C. Bornholdt
4,8,12-tri- <i>n</i> -Propyl-4,8,12-Triazatriangulen ( <b>9</b> )	≥ 99%	J. Kubitschke
1-Phenylethynyl- -4,8,12-tri- <i>n</i> -propyl-4,8,12-Triazatriangulen ( <b>10</b> )	≥ 99%	J. Kubitschke
1-((4-(Phenyldiazenyl)phenyl)ethynyl)- -4,8,12-tri- <i>n</i> -propyl-4,8,12-Triazatriangulen ( <b>11</b> )	≥ 99%	J. Kubitschke
1-((4-((4-Iodphenyl)diazenyl)phenyl)ethynyl)- -4,8,12-tri- <i>n</i> -propyl-4,8,12-Triazatriangulen ( <b>12</b> )	≥ 99%	J. Kubitschke

Tab. 35: Azobenzolhaltige Substanzen.

Substanz	Qualität	Hersteller
<i>n</i> -Propanthiol	p. S.	Merck
<i>n</i> -Butanthiol	p. S.	Merck
<i>n</i> -Butanthiol	p. S.	Wako
<i>n</i> -Hexanthiol	96%	Acros Organics
<i>n</i> -Octanthiol	p. S.	Merck
<i>n</i> -Dodecanthiol	p. S.	Merck
<i>N</i> -Acetylcysteamin	95%	Sigma-Aldrich

Tab. 36: Alkylthiole.

Substanz	Qualität	Hersteller / Synthese
Cysteamin	$\geq 98\%$	Fluka
<i>n</i> -Propanthiol	p. S.	Merck
4-4'-Azobenzoldicarboxylsäure		C. Bornholdt
Benzoessäure	p. A.	Merck
<i>N</i> -(3-Dimethylaminopropyl)- <i>N</i> '-ethylcarbodiimid-hydrochlorid	p. S.	Merck
1-12-Diaminododecan	98%	Sigma-Aldrich
HEPES	99.5%	Sigma-Aldrich

Tab. 37: Bei der Oberflächensynthese nach I. Willner [130,131] verwendete Substanzen.

Substanz	Qualität	Hersteller
Schwefelsäure	Suprapur	Merck
Natriumperchlorat-Hydrat	99.99%	Sigma-Aldrich
Borsäure	Suprapur	Merck
Orthophosphorsäure	Suprapur	Merck
Essigsäure	100%, Suprapur	Merck
Natriumhydroxid-Monohydrat	Suprapur	Merck
Dinatriumhydrogenphosphat	p. A.	Merck
Natriumdihydrogenphosphat	p. A.	Merck
Dinatriumhydrogenphosphat	99%	Sigma-Aldrich
Natriumdihydrogenphosphat	99%	Sigma-Aldrich

Tab. 38: Elektrolyte.

## 12.2 Schwingungsspektroskopie

$\nu$	Valenzschwingung einer XH-Bindung
$\nu_s$	symmetrische Valenzschwingung
$\nu_{as}$	asymmetrische Valenzschwingung
$\nu_\beta$	Valenzschwingung in einer Ebene ("in plane", ip)
$\nu_\gamma$	Valenzschwingung ausserhalb einer Ebene ("out of plane", oop)
$\alpha$	ip-Deformationsschwingung
$\beta$	ip-Deformationsschwingung
$\gamma$	oop-Deformationsschwingung
$\delta$	ip-Deformationsschwingung einer XH-Bindung
$\delta_s$	symmetrische Deformationsschwingung (bending)
$\delta_{as}$	asymmetrische Deformationsschwingung (bending)
$\phi$	oop-Deformation eines Ringes
$\kappa$	oop-wagging-Schwingung einer XH <sub>2</sub> -Gruppe
$\delta'$	Deformationsschwingung (twisting, rocking)
$r$	rocking-Schwingung
$r_\beta$	ip-rocking-Schwingung
$r_\gamma$	oop-rocking-Schwingung
$\rho$	ip-rocking-Schwingung einer XH <sub>2</sub> -Gruppe
$\omega$	wagging- oder stretching-Schwingung
$t$	twisting-Schwingung
$\tau$	twisting-Schwingung einer XH <sub>2</sub> -Gruppe

Tab. 39: Arten von Schwingungen (nach [228]).

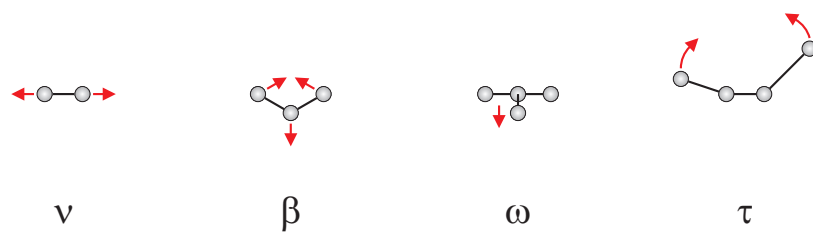
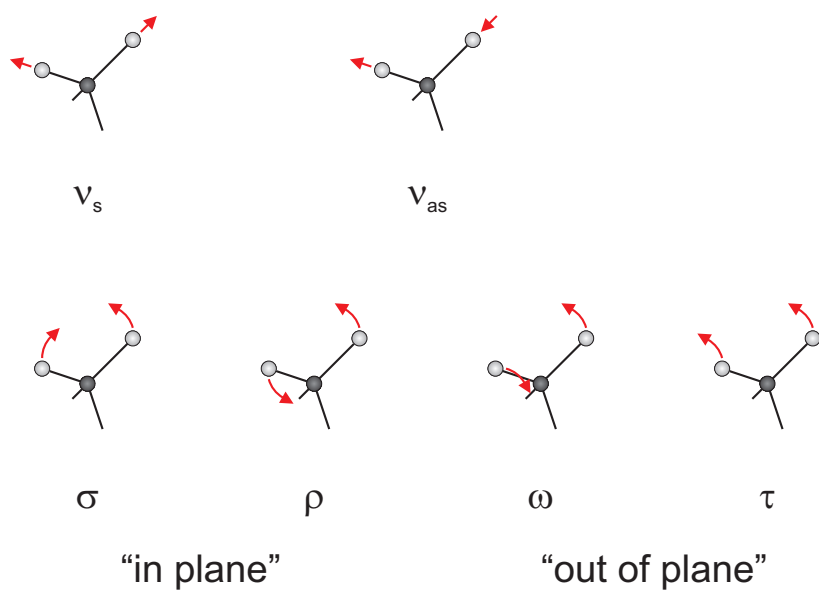


Abb. 134: Arten von Schwingungen.

Abb. 135: Normalschwingungen einer  $\text{CH}_2$ -Gruppe.



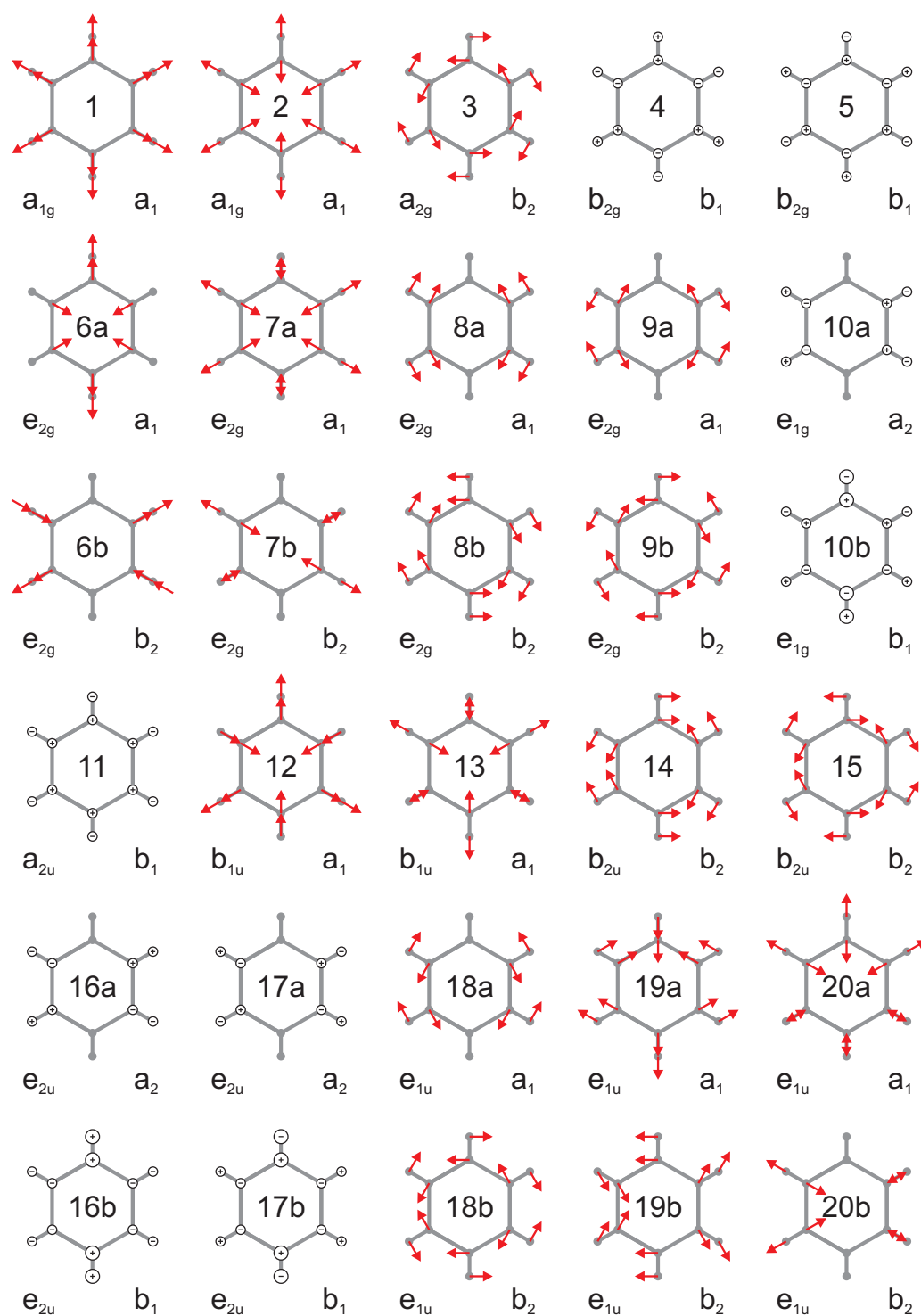


Abb. 136: Normalschwingungen des Benzols.

## 12.3 Infrarotspektren

$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Zuordnung	$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Zuordnung
440	$\delta_{\text{oop}}(\text{CC})^2, 16a^{4,5}, 16b^3, 20a^3$	1483	$\nu(\text{CC})^{1,2}, \sigma_s(\text{CH}_2)^2, \delta(\text{CH}_2)^2, \nu(\text{NN}), \text{trans}^2, 19a^3$
469	$\delta_{\text{oop}}(\text{CC})^2, \delta_{\text{ip}}(\text{CC})^2, 16b^3, 20a^3$	1493	$\nu(\text{CC})^{1,2}, \delta(\text{NH})^1, \nu(\text{NN}), \text{trans}^2, 19a^{3,5}$
505	$\delta_{\text{oop}}(\text{CC})^2, \delta_{\text{ip}}(\text{CC})^2, 16b^{3,5}, 20a^3$	1533	$\delta(\text{NH})^1, \nu(\text{NN}), \text{trans}^2, \nu(\text{NH}), \text{CONH}, \text{trans}^2, \nu(\text{CN}), \text{CONH}, \text{trans}^2, 19a^3$
532	$\delta_{\text{oop}}(\text{CC})^2, 16b^3, 20a^3$	1576	$\delta(\text{NH})^1, \nu(\text{NN})^{1,2}, \nu(\text{CC})^2, 6a + 9a^{?4}, 8a^3, 8b^3, \gamma^5$
554	$\delta_{\text{oop}}(\text{CC})^2, 16b^{3,5}, 20a^3$	1585	$\nu(\text{CC})^{1,2}, 7a + 9a^{?5}, 8a^3, 8b^3, 9a^5$
579	$16b^5$	1603	$\nu(\text{CC})^{1,2}, 8a^3, 8b^3, \text{h. H.}^1$
629	$\delta_{\text{ip}}(\text{CC})^2, \delta_{\text{oop}}(\text{NH}), \text{CONH}, \text{trans}^2, \nu(\text{CS})^2, 6b^3$	1630	$\nu(\text{CONH})^1, \nu(\text{CO}), \text{CONH}^2, 8a^3, \text{h. H.}^1$
642	$\delta_{\text{ip}}(\text{CC})^2, \delta_{\text{oop}}(\text{NH}), \text{CONH}, \text{trans}^2, \nu(\text{CS})^2, 3^5, 6b^{3,4}$	1701	$\nu(\text{CO})^1, \text{h. H.}^1$
687	$\nu(\text{CC})^1, \delta_{\text{oop}}(\text{CH})^{1,2}, \delta_{\text{oop}}(\text{NH}), \text{CONH}, \text{trans}^2, \nu(\text{CS})^2, 4^3, 6a^3$	1728	$\nu(\text{CO})^1, \text{h. H.}^1$
704	$\nu(\text{CC})^1, \delta_{\text{oop}}(\text{CH})^{1,2}, \delta_{\text{oop}}(\text{NH}), \text{CONH}, \text{trans}^2, \nu(\text{CS})^2, 2 + 4 + 11^5, 4^3, 6a^3$	1765	$\text{h. H.}^1$
760	$\delta_{\text{oop}}(\text{CH})^{1,2}, \delta_{\text{oop}}(\text{NH}), \text{CONH}, \text{trans}^2, 6a^3, 11^3$	1807	$\text{h. H.}^1$
775	$\delta_{\text{oop}}(\text{CH})^{1,2}, 4 + 11^5, 6a^3, 11^3$	1846	$\text{h. H.}^1$
826	$\nu((\text{CH}_2)_n)^2, \delta_{\text{oop}}(\text{CH})^{1,2}, 10a^3, 11^3, 17b^3$	1898	$\text{h. H.}^1$
862	$\nu((\text{CH}_2)_n)^{1,2}, \delta_{\text{oop}}(\text{CH})^2, 10a^{3,5}, 17b^3, 19a^5$	1910	$\text{h. H.}^1$
887	$\nu((\text{CH}_2)_n)^{1,2}, \delta_{\text{oop}}(\text{CH})^2, 17b^3$	1937	$\text{h. H.}^1$
922	$5^3, 17b^3$	1952	$\text{h. H.}^1$
959	$5^3, 17a^3$	1998	$\text{h. H.}^1$
988	$\delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2, 5^{3,5}, 5 + 17a^4, 12^3, 17a^{3,5}, 17b^5$	2025	
999	$\rho(\text{CH})^1, \delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2, 5^3, 12^{3,4}, 18a^3, 19a^5$	2045	
1013	$\rho(\text{CH})^1, \delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2, 12^3, 18a^3, 19a^{?5}$	2153	
1018	$\rho(\text{CH})^1, \delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2, 18a^3, 19a^{?5}$	2181	
1034	$\rho(\text{CH})^1, \delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2, 18a^3, 12^{?5}, 19a^{?5}$	2224	
1070	$\rho(\text{CH})^1, \nu(\text{CCC})^2, \delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2, 1^3, 12^3, 18b^3$	2259	
1103	$\rho(\text{CH})^1, \nu(\text{CCC})^2, 1^3, 12^3, 14^5, 18b^3$	2288	
1152	$\rho(\text{CH})^1, \nu((\text{CH}_2)_n)^2, \delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2, 8a^{?5}, 8b + 14^{?4}, 9a^3, 15^3$	2311	
1190	$\rho(\text{CH})^1, \delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2, 2 + 8a^5, 9a^3$	2326	
1206	$\rho(\text{CH})^1, \text{CONH}, \text{trans}^2$	2453	
1223	$\rho(\text{CH})^1, \delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2, \text{CONH}, \text{trans}^2$	2502	
1292	$\rho(\text{CH})^1, \delta(\text{CH}_2)^2, \text{CONH}, \text{trans}^2, 3^{3,5}, 14^3$	2590	$\nu(\text{SH})^{1,2}$
1308	$\omega(\text{CH}_2)^1, \delta(\text{CH}_2)^2, \text{CONH}, \text{trans}^2, \nu(\text{CN}), \text{CONH}, \text{cis}^2, 3^3, 14^3, \gamma^5$	2872	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)^1$
1317	$\delta(\text{CH}_2)^2, \nu(\text{CN}), \text{CONH}, \text{cis}^2, 14^3$	2922	$\nu_s(\text{CH}_2)^1, \gamma^5$
1362	$\beta_s(\text{CH}_2)^2, \delta(\text{CH}_2)^2, \gamma^5$	2943	$\nu_s(\text{CH}_2)^1$
1406	$\beta_s(\text{CH}_2)^2, \delta(\text{CH}_2)^2, \nu(\text{NN}), \text{trans}^2, 19b^3$	2978	$\nu_s(\text{CH}_3)^1$
1443	$\nu(\text{CC})^{1,2}, \delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)^2, \sigma_s(\text{CH}_2)^2, \delta(\text{CH}_2)^2, \nu(\text{NN}), \text{trans}^2, \nu(\text{NH}), \text{CONH}, \text{cis}^2, \beta(\text{NH}), \text{CONH}, \text{trans}^2, 15^5, 18b^{?4}, 19b^3, \gamma^5$	3009	$\nu(\text{CH})^1, 7b^3$
1460	$\nu(\text{CC})^{1,2}, \delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)^2, \sigma_s(\text{CH}_2)^2, \delta(\text{CH}_2)^2, \nu(\text{NN}), \text{trans}^2, 19a^{3,5}, 19b^3$	3022	$\nu(\text{CH})^1, 7b^3, 13^3, 20a^{?5}, 20b^3, \gamma^5$
		3046	$\nu(\text{CH})^1, 2^3, 7b^3, 13^3, 18a^5, 20a^4, 20b^3$
		3057	$\nu(\text{CH})^1, 2^{3,4}, 7b^3, 13^3, 20b^3, \gamma^5$
		3082	$\nu(\text{CH})^1, 2^3, 13^3, 20a^3, 20b^3$
		3333	$\nu(\text{NH})^1, \nu(\text{CONH})^1$

Tab. 40: Zuordnung der Spektrallinien in dem Infrarotspektrum von **1** in einem KBr-Preßling (<sup>1</sup> [228], <sup>2</sup> [229], <sup>3</sup> [230], <sup>4</sup> Gaussian trans-Azobenzol, <sup>5</sup> Gaussian trans-**1**).

$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Zuordnung	$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Zuordnung
411	$\delta_{\text{oop}}(\text{CC})^2, 16a^3, 16b^3, 20a^3$	534	$\delta_{\text{oop}}(\text{CC})^2, 16b^3, 20a^3$
447	$\delta_{\text{oop}}(\text{CC})^2, \delta_{\text{ip}}(\text{CC})^2, \nu(\text{I}) (b_2)^4, 16b^3, 20a^3$	563	$\delta_{\text{oop}}(\text{CC})^2, 6a^{?5}$
474	$\delta_{\text{oop}}(\text{CC})^2, \delta_{\text{ip}}(\text{CC})^2, 16b^3, 20a^3$	579	
507	$\delta_{\text{oop}}(\text{CC})^2, \delta_{\text{ip}}(\text{CC})^2, 16b^3, 20a^3$	627	$\delta_{\text{ip}}(\text{CC})^2, \delta_{\text{oop}}(\text{NH}), \text{CONH}, \text{trans}^2, \nu(\text{CS})^2, 6b^3$
532	$\delta_{\text{oop}}(\text{CC})^2, 16b^3, 20a^3$	638	$\delta_{\text{ip}}(\text{CC})^2, \delta_{\text{oop}}(\text{NH}), \text{CONH}, \text{trans}^2, \nu(\text{CS})^2, 6b^{3,5}$
554	$\delta_{\text{oop}}(\text{CC})^2, 16b^3, 20a^3$	671	$\nu(\text{CC})^1, \delta_{\text{oop}}(\text{CH})^{1,2}, \delta_{\text{oop}}(\text{NH}), \text{CONH}, \text{trans}^2, \nu(\text{CS})^2$
569	$6a^{?5}$	723	$\rho(\text{CH}_2)^1, \delta_{\text{oop}}(\text{CH})^{1,2}, \delta_{\text{oop}}(\text{NH}), \text{CONH}, \text{trans}^2, 4^3, 6a^3$
602	$\delta_{\text{ip}}(\text{CC})^2, \nu(\text{CS})^2$	772	$\delta_{\text{oop}}(\text{CH})^{1,2}, \delta_{\text{oop}}(\text{NH}), \text{CONH}, \text{trans}^2, 6a^3$
623	$\delta_{\text{ip}}(\text{CC})^2, \delta_{\text{oop}}(\text{NH}), \text{CONH}, \text{trans}^2, \nu(\text{CS})^2, 6b^3$	789	$\delta_{\text{oop}}(\text{CH})^{1,2}, 6a^3, 10a^3, 11^{?5}, 17b^3$
633	$\delta_{\text{ip}}(\text{CC})^2, \delta_{\text{oop}}(\text{NH}), \text{CONH}, \text{trans}^2, \nu(\text{CS})^2, 6b^3$	833	$\nu((\text{CH}_2)_n)^2, \delta_{\text{oop}}(\text{CH})^{1,2}, 10a^3, 17b^3, 19a^5$
644	$\delta_{\text{ip}}(\text{CC})^2, \delta_{\text{oop}}(\text{NH}), \text{CONH}, \text{trans}^2, \nu(\text{CS})^2, 6b^{3,5}$	847	$\nu((\text{CH}_2)_n)^2, \delta_{\text{oop}}(\text{CH})^{1,2}, 10a^3, 17b^3, 7^5$
675	$\nu(\text{CC})^1, \delta_{\text{oop}}(\text{CH})^{1,2}, \delta_{\text{oop}}(\text{NH}), \text{CONH}, \text{trans}^2, \nu(\text{CS})^2$	862	$\nu((\text{CH}_2)_n)^2, \delta_{\text{oop}}(\text{CH})^{1,2}, 17b^3$
708	$\nu(\text{CC})^1, \delta_{\text{oop}}(\text{CH})^{1,2}, \delta_{\text{oop}}(\text{NH}), \text{CONH}, \text{trans}^2, \nu(\text{CS})^2, 4^3, 6a^3$	955	$5^3, 17a^3$
770	$\delta_{\text{oop}}(\text{CH})^{1,2}, \delta_{\text{oop}}(\text{NH}), \text{CONH}, \text{trans}^2, 6a^3$	988	$\delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2, 5 + 17a^5, 17a^3$
812	$\nu((\text{CH}_2)_n)^2, \delta_{\text{oop}}(\text{CH})^{1,2}, 6a^3, 10a^3, 17b^3$	1013	$\rho(\text{CH})^1, \delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2, 18a^3$
831	$\nu((\text{CH}_2)_n)^2, \delta_{\text{oop}}(\text{CH})^{1,2}, \delta_{\text{oop}}(\text{CH}) (a_2)^4, 10a^3, 17b^3, 19a^5$	1040	$\rho(\text{CH})^1, \nu(\text{CCC})^2, \delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2, 1^3$
860	$\nu((\text{CH}_2)_n)^2, \delta_{\text{oop}}(\text{CH})^{1,2}, 17b^3$	1080	$\rho(\text{CH})^1, \nu(\text{CCC})^2, \delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2, 1^3, 12^3, 19b^5$
920	$5^3$	1103	$\rho(\text{CH})^1, \nu(\text{CCC})^2, 1^3, 12^3, 18b^3$
957	$5^3, 17a^3$	1111	$\rho(\text{CH})^1, \delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2, 18b^3$
1005	$\rho(\text{CH})^1, \delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2, 18a^3$	1155	$\rho(\text{CH})^1, \nu((\text{CH}_2)_n)^2, \delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2, 8b + 14^{?5}, 9a^3, 14^5$
1053	$\rho(\text{CH})^1, \nu(\text{CCC})^2, \delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2, 1^3$	1188	$\rho(\text{CH})^1, \delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2, 9a^3$
1096	$\rho(\text{CH})^1, \nu(\text{CCC})^2, 1^3, 12^3, 18b^3$	1223	$\rho(\text{CH})^1, \delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2, \text{CONH}, \text{trans}^2$
1101	$\rho(\text{CH})^1, \nu(\text{CCC})^2, 1^3, 12^3, 18b^3$	1296	$\tau(\text{CH}_2)^1, \rho(\text{CH})^1, \delta(\text{CH}_2)^2, \text{CONH}, \text{trans}^2, 3^3, 5, 14^3$
1153	$\rho(\text{CH})^1, \nu((\text{CH}_2)_n)^2, \delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2, 8b + 14^{?5}, 9a^3$	1319	$\delta(\text{CH}_2)^2, \nu(\text{CN}), \text{CONH}, \text{cis}^2, 14^3$
1188	$\rho(\text{CH})^1, \delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2, 9a^3$	1360	$\beta_s(\text{CH}_2)^2, \delta(\text{CH}_2)^2$
1206	$\rho(\text{CH})^1, \text{CONH}, \text{trans}^2$	1377	$\delta_s(\text{CH}_3)^1, \beta_s(\text{CH}_2)^2, \delta(\text{CH}_2)^2, \nu(\text{NN}), \text{trans}^2, 19b^3$
1223	$\rho(\text{CH})^1, \delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2, \text{CONH}, \text{trans}^2$	1412	$\beta_s(\text{CH}_2)^2, \delta(\text{CH}_2)^2, \nu(\text{NN}), \text{trans}^2, 19b^3$
1298	$\tau(\text{CH}_2)^1, \rho(\text{CH})^1, \delta(\text{CH}_2)^2, \text{CONH}, \text{trans}^2, 3^3, 5, 14^3$	1437	$\nu(\text{CC})^{1,2}, \delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)^2, \sigma_s(\text{CH}_2)^2, \delta(\text{CH}_2)^2, \nu(\text{NN}), \text{trans}^2, \nu(\text{NH}), \text{CONH}, \text{cis}^2, \beta(\text{NH}), \text{CONH}, \text{trans}^2, 19b^3$
1317	$\delta(\text{CH}_2)^2, \nu(\text{CN}), \text{CONH}, \text{cis}^2, \nu(\text{CC}) (b_1)^4, 14^3$	1460	$\nu(\text{CC})^{1,2}, \delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)^2, \sigma_s(\text{CH}_2)^2, \delta(\text{CH}_2)^2, \nu(\text{NN}), \text{trans}^2, 19a^3, 19b^3$
1358	$\beta_s(\text{CH}_2)^2, \delta(\text{CH}_2)^2$	1493	$\nu(\text{CC})^{1,2}, \delta(\text{NH})^1, \nu(\text{NN}), \text{trans}^2, 19a^3$
1393	$\delta_s(\text{CH}_3)^1, \beta_s(\text{CH}_2)^2, \delta(\text{CH}_2)^2, \nu(\text{NN}), \text{trans}^2, 19b^3$	1541	$\delta(\text{NH})^1, \nu(\text{NN}), \text{trans}^2, \nu(\text{NH}), \text{CONH}, \text{trans}^2, \nu(\text{CN}), \text{CONH}, \text{trans}^2$
1404	$\beta_s(\text{CH}_2)^2, \delta(\text{CH}_2)^2, \nu(\text{NN}), \text{trans}^2, 19b^3$	1576	$\delta(\text{NH})^1, \nu(\text{NN})^{1,2}, \nu(\text{CC})^2, 6a + 9a^{?5}, 8a^3, 8b^3$
1437	$\nu(\text{CC})^{1,2}, \delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)^2, \sigma_s(\text{CH}_2)^2, \delta(\text{CH}_2)^2, \nu(\text{NN}), \text{trans}^2, \nu(\text{NH}), \text{CONH}, \text{cis}^2, \beta(\text{NH}), \text{CONH}, \text{trans}^2, \nu(\text{CC}) (b_1)^4, 19b^3$	1603	$\nu(\text{CC})^{1,2}, 8a^3, 8b^3, \text{h. H.}^1$
1476	$\nu(\text{CC})^{1,2}, \sigma_s(\text{CH}_2)^2, \delta(\text{CH}_2)^2, \nu(\text{NN}), \text{trans}^2, \nu(\text{CC}) (a_1)^4, 18b^{?5}, 19a^3$	1636	$\nu(\text{CONH})^1, \nu(\text{CO}), \text{CONH}^2, \text{h. H.}^1$
1493	$\nu(\text{CC})^{1,2}, \delta(\text{NH})^1, \nu(\text{NN}), \text{trans}^2, 19a^3$	1805	$\text{h. H.}^1$
1541	$\delta(\text{NH})^1, \nu(\text{NN}), \text{trans}^2, \nu(\text{NH}), \text{CONH}, \text{trans}^2, \nu(\text{CN}), \text{CONH}, \text{trans}^2$	1923	$\text{h. H.}^1$
1566	$\delta(\text{NH})^1, \nu(\text{NN})^2, \nu(\text{NN}), \text{trans}^2, \nu(\text{NH}), \text{CONH}, \text{trans}^2, \nu(\text{CN}), \text{CONH}, \text{trans}^2, 8a^3, 8b^3$	2077	
1578	$\delta(\text{NH})^1, \nu(\text{NN})^{1,2}, \nu(\text{CC})^2, \nu(\text{CC}) (a_1)^4, \nu(\text{CC}) (b_1)^4, 6a + 9a^{?5}, 8a^3, 8b^3$	2112	
1603	$\nu(\text{CC})^{1,2}, 8a^3, 8b^3, \text{h. H.}^1$	2147	
1634	$\nu(\text{CONH})^1, \nu(\text{CO}), \text{CONH}^2, \text{h. H.}^1$	2264	
1805	$\text{h. H.}^1$	2849	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)^1$
1919	$\text{h. H.}^1$	2872	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)^1$
1933	$\text{h. H.}^1$	2922	$\nu_s(\text{CH}_2)^1$
2008		2957	$\nu_s(\text{CH}_3)^1$
2100		3040	$\nu(\text{CH})^1, 7a^{?5}, 7b^{3,5}, 20b^3$
2251		3057	$\nu(\text{CH})^1, 2^{3,5}, 13^3, 20b^3$
2349		3318	$\nu(\text{NH})^1, \nu(\text{CONH})^1$
2453			
2484			
2550	$\nu(\text{SH})^{1,2}$		
2577	$\nu(\text{SH})^{1,2}$		
2612			
2683			
2718			
2864	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)^1$		
2918	$\nu_s(\text{CH}_2)^1$		
3075	$\nu(\text{CH})^1, 2^{3,5}, 13^3, 20b^3$		
3294	$\nu(\text{CONH})^1$		

Tab. 41: Zuordnung der Spektrallinien in den Infrarotspektren von **2** (links) bzw. **3** (rechts) in KBr-Preßlingen (<sup>1</sup> [228], <sup>2</sup> [229], <sup>3</sup> [230], <sup>4</sup> [239], <sup>5</sup> Gaussian trans-Azobenzol).

$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Zuordnung	$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Zuordnung
430	$\delta_{\text{oop}}(\text{CC})^2, 16b^3, 20a^3$	480	$\delta_{\text{oop}}(\text{CC})^2, \delta_{\text{ip}}(\text{CC})^2, 16b^3, 20a^3$
498	$\delta_{\text{oop}}(\text{CC})^2, \delta_{\text{ip}}(\text{CC})^2, 16b^3, 20a^3$	538	$\delta_{\text{oop}}(\text{CC})^2, 16b^3, 20a^3$
511	$\delta_{\text{oop}}(\text{CC})^2, \delta_{\text{ip}}(\text{CC})^2, 16b^3, 20a^3$	552	$\delta_{\text{oop}}(\text{CC})^2, 16b^3, 20a^3$
528	$\delta_{\text{oop}}(\text{CC})^2, 16b^3, 20a^3$	563	$\delta_{\text{oop}}(\text{CC})^2, 6a^{2,4}$
540	$\delta_{\text{oop}}(\text{CC})^2, 16b^3, 20a^3$	623	$\delta_{\text{ip}}(\text{CC})^2, \nu(\text{CS})^2, 6b^3$
552	$\delta_{\text{oop}}(\text{CC})^2, 16b^3, 20a^3$	633	$\delta_{\text{ip}}(\text{CC})^2, \nu(\text{CS})^2, 6b^3$
559	$\delta_{\text{oop}}(\text{CC})^2, 16b^3, 6a^{2,4}$	642	$\delta_{\text{ip}}(\text{CC})^2, \nu(\text{CS})^2, 6b^{3,4}$
633	$\delta_{\text{ip}}(\text{CC})^2, \nu(\text{CS})^2, 6b^3$	706	$\nu(\text{CC})^1, \delta_{\text{oop}}(\text{CH})^{1,2}, \nu(\text{CS})^2, 4^3, 6a^3$
656	$\delta_{\text{oop}}(\text{CH})^1, \nu(\text{CS})^2, 6a^3$	725	$\delta_{\text{oop}}(\text{CH})^{1,2}, 4^3, 6a^3$
689	$\nu(\text{CC})^1, \delta_{\text{oop}}(\text{CH})^{1,2}, \delta_{\text{oop}}(\text{OPh})^2, \nu(\text{CS})^2, 4^3, 6a^3$	741	$\delta_{\text{oop}}(\text{CH})^{1,2}, \text{trans}^2, 6a^3$
721	$\rho(\text{CH}_2)^1, \delta_{\text{oop}}(\text{CH})^{1,2}, 4^3, 6a^3, 11^3$	764	$\delta_{\text{oop}}(\text{CH})^{1,2}, \delta_{\text{oop}}(\text{OPh})^2, 6a^3$
770	$\delta_{\text{oop}}(\text{CH})^{1,2}, 6a^3, 11^3$	808	$\nu((\text{CH}_2)_n)^2, \delta_{\text{oop}}(\text{CH})^{1,2}, 6a^3, 10a^3, 17b^3$
783	$\delta_{\text{oop}}(\text{CH})^{1,2}, 6a^3, 11^3$	831	$\nu((\text{CH}_2)_n)^2, \delta_{\text{oop}}(\text{CH})^{1,2}, \nu_s(\text{COC})^2, 10a^3, 17b^3, 19a^4$
793	$\delta_{\text{oop}}(\text{CH})^{1,2}, 6a^3, 10a^3, 11^{3,4}, 17b^3$	841	$\nu((\text{CH}_2)_n)^2, \delta_{\text{oop}}(\text{CH})^{1,2}, \nu_s(\text{COC})^2, 10a^3, 17b^3$
810	$\nu((\text{CH}_2)_n)^2, \delta_{\text{oop}}(\text{CH})^{1,2}, 6a^3, 10a^3, 11^3, 17b^3$	889	$\nu((\text{CH}_2)_n)^2, \delta_{\text{oop}}(\text{CH})^{1,2}, \nu_s(\text{COC})^2, 17b^3$
824	$\nu((\text{CH}_2)_n)^2, \delta_{\text{oop}}(\text{CH})^{1,2}, \nu_s(\text{COC})^2, 10a^3, 11^3, 17b^3$	903	$\nu((\text{CH}_2)_n)^2, \delta_{\text{oop}}(\text{CH})^{1,2}, \nu_s(\text{COC})^2$
843	$\nu((\text{CH}_2)_n)^2, \delta_{\text{oop}}(\text{CH})^{1,2}, \nu_s(\text{COC})^2, 10a^3, 17b^3$	930	$\nu_s(\text{COC})^2, 5^3, 17a^3$
928	$\nu_s(\text{COC})^2, 5^3, 17a^3, 17b^3$	945	$\nu_s(\text{COC})^2, 5^3, 17a^3$
951	$\nu_s(\text{COC})^2, 5^3, 17a^3$	974	$\nu_s(\text{COC})^2, 5^3, 17a^{3,4}$
974	$\nu_s(\text{COC})^2, 5^3, 17a^{3,4}$	1001	$\rho(\text{CH})^1, \delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2, \nu_s(\text{COC})^2, 12^4, 18a^3$
1001	$\rho(\text{CH})^1, \delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2, \nu_s(\text{COC})^2, 5^3, 12^{3,4}, 18a^3$	1005	$\rho(\text{CH})^1, \delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2, \nu_s(\text{COC})^2, 18a^3$
1020	$\rho(\text{CH})^1, \delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2, \nu_s(\text{COC})^2, \nu(\text{ROPh})^2, 18a^3$	1016	$\rho(\text{CH})^1, \delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2, \nu_s(\text{COC})^2, \nu(\text{ROPh})^2, 18a^3$
1032	$\rho(\text{CH})^1, \delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2, \nu_s(\text{COC})^2, \nu(\text{ROPh})^2, 18a^3$	1036	$\rho(\text{CH})^1, \nu(\text{CCC})^2, \delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2, \nu_s(\text{COC})^2, \nu(\text{ROPh})^2, 1^3$
1070	$\rho(\text{CH})^1, \nu(\text{CCC})^2, \delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2, \nu_s(\text{COC})^2, \nu_{\text{as}}(\text{COC})^2, 1^3, 12^3, 18b^3$	1045	$\rho(\text{CH})^1, \nu(\text{CCC})^2, \nu_s(\text{COC})^2, \nu(\text{ROPh})^2, 1^3$
1082	$\rho(\text{CH})^1, \nu(\text{CCC})^2, \delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2, \nu_s(\text{COC})^2, \nu_{\text{as}}(\text{COC})^2, 1^3, 12^3, 18b^3, 19b^4$	1061	$\rho(\text{CH})^1, \nu(\text{CCC})^2, \delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2, \nu_s(\text{COC})^2, \nu_{\text{as}}(\text{COC})^2, 1^3, 12^3$
1107	$\rho(\text{CH})^1, \delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2, \nu_s(\text{COC})^2, \nu_{\text{as}}(\text{COC})^2, 18b^3$	1086	$\rho(\text{CH})^1, \nu(\text{CCC})^2, \delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2, \nu_s(\text{COC})^2, \nu_{\text{as}}(\text{COC})^2, 1^3, 12^3, 19b^4$
1144	$\rho(\text{CH})^1, \nu((\text{CH}_2)_n)^2, \delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2, \nu_s(\text{COC})^2, \nu_{\text{as}}(\text{COC})^2$	1109	$\rho(\text{CH})^1, \delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2, \nu_s(\text{COC})^2, \nu_{\text{as}}(\text{COC})^2, 18b^3$
1153	$\rho(\text{CH})^1, \nu((\text{CH}_2)_n)^2, \delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2, \nu_{\text{as}}(\text{COC})^2, 8b + 14^{2,4}, 9a^3, 15^3$	1146	$\rho(\text{CH})^1, \nu((\text{CH}_2)_n)^2, \delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2, \nu_{\text{as}}(\text{COC})^2$
1175	$\rho(\text{CH})^1, \nu((\text{CH}_2)_n)^2, \delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2, 9a^3$	1152	$\rho(\text{CH})^1, \nu((\text{CH}_2)_n)^2, \delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2, \nu_{\text{as}}(\text{COC})^2, 8b + 14^{2,4}, 9a^3$
1182	$\rho(\text{CH})^1, \delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2, 9a^3$	1169	$\rho(\text{CH})^1, \nu((\text{CH}_2)_n)^2, \delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2, 9a^3$
1217	$\rho(\text{CH})^1, \delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2, \nu(\text{ROPh})^2$	1209	$\rho(\text{CH})^1, \nu(\text{ROPh})^2$
1250	$\rho(\text{CH})^1, \delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2, \nu(\text{ROPh})^2, 3^3, 14^3$	1244	$\rho(\text{CH})^1, \delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2, \nu(\text{ROPh})^2, 14^3$
1298	$\tau(\text{CH}_2)^1, \rho(\text{CH})^1, \delta(\text{CH}_2)^2, \nu(\text{ROPh})^2, 3^{3,4}, 14^3$	1279	$\rho(\text{CH})^1, \nu(\text{ROPh})^2, 3^3, 14^3$
1306	$\omega(\text{CH}_2)^1, \delta(\text{CH}_2)^2, \nu(\text{ROPh})^2, 3^3, 14^3$	1300	$\tau(\text{CH}_2)^1, \rho(\text{CH})^1, \delta(\text{CH}_2)^2, \nu(\text{ROPh})^2, 3^{3,4}, 14^3$
1315	$\delta(\text{CH}_2)^2, 14^3$	1310	$\delta(\text{CH}_2)^2, \nu(\text{ROPh})^2, 3^3, 14^3$
1323	$\delta(\text{CH}_2)^2, 14^3, 15^4$	1321	$\delta(\text{CH}_2)^2, 14^3$
1385	$\delta_s(\text{CH}_3)^1, \beta_s(\text{CH}_2)^2, \delta(\text{CH}_2)^2, \nu(\text{NN}), \text{trans}^2, 19b^3$	1341	$\delta(\text{CCH})^1, \delta(\text{CH}_2)^2$
1416	$\delta(\text{CH}_2)^2, \nu(\text{NN}), \text{trans}^2, 19b^3$	1377	$\delta_s(\text{CH}_3)^1, \beta_s(\text{CH}_2)^2, \delta(\text{CH}_2)^2, \nu(\text{NN}), \text{trans}^2, 19b^3$
1443	$\nu(\text{CC})^{1,2}, \delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)^2, \sigma_s(\text{CH}_2)^2, \delta(\text{CH}_2)^2, \nu(\text{NN}), \text{trans}^2, 18b^{2,4}, 19b^3$	1385	$\delta_s(\text{CH}_3)^1, \beta_s(\text{CH}_2)^2, \delta(\text{CH}_2)^2, \nu(\text{NN}), \text{trans}^2, 19b^3$
1470	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)^1, \delta_s(\text{CH}_2)^1, \nu(\text{CC})^{1,2}, \sigma_s(\text{CH}_2)^2, \delta(\text{CH}_2)^2, \nu(\text{NN}), \text{trans}^2, 18b^{2,4}, 19a^3, 19b^3$	1408	$\beta_s(\text{CH}_2)^2, \delta(\text{CH}_2)^2, \nu(\text{NN}), \text{trans}^2, 19b^3$
1499	$\nu(\text{CC})^{1,2}, \nu(\text{NN}), \text{trans}^2, 19a^3$	1420	$\delta(\text{CH}_2)^2, \nu(\text{NN}), \text{trans}^2, 19b^3$
1535	$\nu(\text{NN}), \text{trans}^2$	1435	$\nu(\text{CC})^{1,2}, \delta(\text{CH}_2)^2, \nu(\text{NN}), \text{trans}^2, 19b^3$
1584	$\nu(\text{CC})^{1,2}, 8a^3, 8b^3$	1460	$\nu(\text{CC})^{1,2}, \delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)^2, \sigma_s(\text{CH}_2)^2, \delta(\text{CH}_2)^2, \nu(\text{NN}), \text{trans}^2, 19a^3, 19b^3$
1603	$\nu(\text{CC})^{1,2}, 8a^3, 8b^3, \text{h. H.}^1$	1499	$\nu(\text{CC})^{1,2}, \nu(\text{NN}), \text{trans}^2, 19a^3$
1636	$\text{h. H.}^1$	1584	$\nu(\text{CC})^{1,2}, 8a^3, 8b^3$
1665	$\text{h. H.}^1$	1603	$\nu(\text{CC})^{1,2}, 8a^3, 8b^3, \text{h. H.}^1$
1699	$\text{h. H.}^1$	1649	$\text{h. H.}^1$
1771	$\text{h. H.}^1$	1771	$\text{h. H.}^1$
1813	$\text{h. H.}^1$	1842	$\text{h. H.}^1$
1900	$\text{h. H.}^1$	1875	$\text{h. H.}^1$
1921	$\text{h. H.}^1$	1911	$\text{h. H.}^1$
1958	$\text{h. H.}^1$	1938	$\text{h. H.}^1$
2471		2731	
2560	$\nu(\text{SH})^{1,2}$	2853	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)^1$
2743		2870	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)^1$
2864	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)^1$	2926	$\nu_s(\text{CH}_2)^1$
2911	$\nu_s(\text{CH}_2)^1$	2955	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)^1$
2920	$\nu_s(\text{CH}_2)^1$	3024	$\nu(\text{CH})^1, 20b^3$
2941	$\nu_s(\text{CH}_2)^1$	3036	$\nu(\text{CH})^1, 7a^{2,4}, 7b^{3,4}, 13^4, 20b^3$
2959	$\nu_s(\text{CH}_3)^1$	3053	$\nu(\text{CH})^1, 2^3, 7b^3, 13^3, 20a^4, 20b^3$
3019	$\nu(\text{CH})^1, 7b^3, 13^3, 20b^3$	3094	$\nu(\text{CH})^1, 13^3, 20b^3$
3042	$\nu(\text{CH})^1, 2^3, 7a^{2,4}, 7b^{3,4}, 13^3, 20b^3$		
3065	$\nu(\text{CH})^1, 2^3, 13^3, 20b^3$		
3096	$\nu(\text{CH})^1, 20a^3, 20b^3$		

Tab. 42: Zuordnung der Spektrallinien in den Infrarotspektren von **5** (links) bzw. **6** (rechts) in KBr-Preßlingen (<sup>1</sup> [228], <sup>2</sup> [229], <sup>3</sup> [230], <sup>4</sup> Gaussian trans-Azobenzol).

$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Zuordnung	$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Zuordnung
459	$\delta_{\text{oop}}(\text{CC})^2, \delta_{\text{ip}}(\text{CC})^2, 16b^3, 20a^3$	419	$\delta_{\text{oop}}(\text{CC})^2, 16a^3, 16b^3, 20a^3$
486	$\delta_{\text{oop}}(\text{CC})^2, \delta_{\text{ip}}(\text{CC})^2, 16b^3, 20a^3$	432	$\delta_{\text{oop}}(\text{CC})^2, 16b^3, 20a^3$
528	$\delta_{\text{oop}}(\text{CC})^2, 16b^3, 20a^3$	453	$\delta_{\text{oop}}(\text{CC})^2, \delta_{\text{ip}}(\text{CC})^2, 16b^3, 20a^3$
544	$\delta_{\text{oop}}(\text{CC})^2, 3?^4, 16b^3, 20a^3$	482	$\delta_{\text{oop}}(\text{CC})^2, \delta_{\text{ip}}(\text{CC})^2, 16b^3, 20a^3$
633	$\delta_{\text{ip}}(\text{CC})^2, \nu(\text{CS})^2, 6b^3$	490	$\delta_{\text{oop}}(\text{CC})^2, \delta_{\text{ip}}(\text{CC})^2, 16b^3, 20a^3$
656	$\delta_{\text{oop}}(\text{CH})^1, \nu(\text{CS})^2, 6a^3$	501	$\delta_{\text{oop}}(\text{CC})^2, \delta_{\text{ip}}(\text{CC})^2, 16b^3, 20a^3$
687	$\nu(\text{CC})^1, \delta_{\text{oop}}(\text{CH})^{1,2}, \delta_{\text{oop}}(\text{OPh})^2, \nu(\text{CS})^2, 4^3, 6a^3$	532	$\delta_{\text{oop}}(\text{CC})^2, 16b^3, 20a^3$
719	$\rho(\text{CH}_2)^1, \delta_{\text{oop}}(\text{CH})^{1,2}, 4^3, 6a^3, 11^3$	548	$\delta_{\text{oop}}(\text{CC})^2, 3?^4, 16b^3, 20a^3$
764	$\delta_{\text{oop}}(\text{CH})^{1,2}, \delta_{\text{oop}}(\text{OPh})^2, 11^3, 6a^3$	565	$6a^3?$
791	$\delta_{\text{oop}}(\text{CH})^{1,2}, 6a^3, 10a^3, 11^3, 4, 17b^3$	642	$\delta_{\text{ip}}(\text{CC})^2, \nu(\text{CS})^2, 6b^3, 4$
812	$\nu((\text{CH}_2)_n)^2, \delta_{\text{oop}}(\text{CH})^{1,2}, 6a^3, 10a^3, 11^3, 17b^3$	727	$\delta_{\text{oop}}(\text{CH})^{1,2}, 4^3, 6a^3$
833	$\nu((\text{CH}_2)_n)^2, \delta_{\text{oop}}(\text{CH})^{1,2}, \nu_s(\text{COC})^2, 10a^3, 11^3, 17b^3, 19a^4$	818	$\nu((\text{CH}_2)_n)^2, \delta_{\text{oop}}(\text{CH})^{1,2}, \nu_s(\text{COC})^2, 10a^3, 17b^3$
870	$\nu((\text{CH}_2)_n)^2, \delta_{\text{oop}}(\text{CH})^{1,2}, \nu_s(\text{COC})^2, 17b^3$	841	$\nu((\text{CH}_2)_n)^2, \delta_{\text{oop}}(\text{CH})^{1,2}, \nu_s(\text{COC})^2, 10a^3, 17b^3$
918	$\nu_s(\text{COC})^2, 5^3, 17b^3$	885	$\nu((\text{CH}_2)_n)^2, \delta_{\text{oop}}(\text{CH})^{1,2}, \nu_s(\text{COC})^2, 17b^3$
930	$\nu_s(\text{COC})^2, 5^3, 17a^3, 17b^3$	920	$\nu_s(\text{COC})^2, 5^3$
995	$\delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2, \nu_s(\text{COC})^2, 5^3, 12^3, 4$	943	$\nu_s(\text{COC})^2, 5^3, 17a^3$
1024	$\rho(\text{CH})^1, \delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2, \nu_s(\text{COC})^2, \nu(\text{ROPh})^2, 18a^3, 19a^4$	955	$\nu_s(\text{COC})^2, 5^3, 17a^3$
1051	$\rho(\text{CH})^1, \nu(\text{CCC})^2, \delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2, \nu_s(\text{COC})^2, \nu(\text{ROPh})^2, 1^3$	1007	$\rho(\text{CH})^1, \delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2, \nu_s(\text{COC})^2, \nu(\text{ROPh})^2, 18a^3$
1067	$\rho(\text{CH})^1, \nu(\text{CCC})^2, \delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2, \nu_s(\text{COC})^2, \nu_{\text{as}}(\text{COC})^2, 1^3, 12^3, 18b^3$	1026	$\rho(\text{CH})^1, \delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2, \nu_s(\text{COC})^2, \nu(\text{ROPh})^2, 18a^3, 19a^4$
1084	$\rho(\text{CH})^1, \nu(\text{CCC})^2, \delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2, \nu_s(\text{COC})^2, \nu_{\text{as}}(\text{COC})^2, 1^3, 12^3, 18b^3, 19b^4$	1051	$\rho(\text{CH})^1, \nu(\text{OH})^1, \nu(\text{CCC})^2, \delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2, \nu_s(\text{COC})^2, \nu(\text{ROPh})^2, 1^3$
1101	$\rho(\text{CH})^1, \nu(\text{CCC})^2, \nu_s(\text{COC})^2, \nu_{\text{as}}(\text{COC})^2, 1^3, 12^3, 18b^3$	1084	$\rho(\text{CH})^1, \nu(\text{OH})^1, \nu(\text{CCC})^2, \delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2, \nu_s(\text{COC})^2, \nu_{\text{as}}(\text{COC})^2, 1^3, 12^3, 19b^4$
1140	$\rho(\text{CH})^1, \nu((\text{CH}_2)_n)^2, \delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2, \nu_s(\text{COC})^2, \nu_{\text{as}}(\text{COC})^2$	1105	$\rho(\text{CH})^1, \nu(\text{OH})^1, \nu_s(\text{COC})^2, \nu_{\text{as}}(\text{COC})^2, 18b^3$
1150	$\rho(\text{CH})^1, \nu((\text{CH}_2)_n)^2, \delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2, \nu_{\text{as}}(\text{COC})^2, 8b + 14?^4, 15^3$	1123	$\rho(\text{CH})^1, \nu(\text{OH})^1, \nu((\text{CH}_2)_n)^2, \delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2, \nu_s(\text{COC})^2, \nu_{\text{as}}(\text{COC})^2, 18b^3$
1196	$\rho(\text{CH})^1, \delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2$	1144	$\rho(\text{CH})^1, \nu(\text{OH})^1, \nu((\text{CH}_2)_n)^2, \delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2, \nu_s(\text{COC})^2, \nu_{\text{as}}(\text{COC})^2$
1260	$\rho(\text{CH})^1, \delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2, \nu(\text{ROPh})^2, 3^3, 14^3$	1153	$\rho(\text{CH})^1, \nu(\text{OH})^1, \nu((\text{CH}_2)_n)^2, \delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2, \nu_{\text{as}}(\text{COC})^2, 8b + 14?^4, 9a^3$
1296	$\tau(\text{CH}_2)^1, \rho(\text{CH})^1, \delta(\text{CH}_2)^2, \nu(\text{ROPh})^2, 3^3, 4, 14^3$	1182	$\rho(\text{CH})^1, \delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2, 9a^3$
1306	$\omega(\text{CH}_2)^1, \delta(\text{CH}_2)^2, \nu(\text{ROPh})^2, 3^3, 14^3$	1250	$\rho(\text{CH})^1, \delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2, \nu(\text{ROPh})^2, 14^3$
1327	$\delta(\text{CH}_2)^2, 14^3, 15^4$	1298	$\tau(\text{CH}_2)^1, \rho(\text{CH})^1, \delta(\text{CH}_2)^2, \nu(\text{ROPh})^2, 3^3, 4, 14^3$
1389	$\delta_s(\text{CH}_3)^1, \beta_s(\text{CH}_2)^2, \delta(\text{CH}_2)^2, \nu(\text{NN}), \text{trans}^2, 19b^3$	1308	$\omega(\text{CH}_2)^1, \delta(\text{CH}_2)^2, \nu(\text{ROPh})^2, 3^3, 14^3$
1414	$\beta_s(\text{CH}_2)^2, \delta(\text{CH}_2)^2, \nu(\text{NN}), \text{trans}^2, 19b^3$	1319	$\delta(\text{CH}_2)^2, 14^3$
1441	$\nu(\text{CC})^{1,2}, \delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)^2, \sigma_s(\text{CH}_2)^2, \delta(\text{CH}_2)^2, \nu(\text{NN}), \text{trans}^2, 18b?^4, 19b^3$	1337	$\delta(\text{CCH})^1, \delta(\text{CH}_2)^2$
1460	$\nu(\text{CC})^{1,2}, \delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)^2, \sigma_s(\text{CH}_2)^2, \delta(\text{CH}_2)^2, \nu(\text{NN}), \text{trans}^2, 19a^3, 19b^3$	1350	$\beta_s(\text{CH}_2)^2, \delta(\text{CH}_2)^2$
1470	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)^1, \delta_s(\text{CH}_2)^1, \nu(\text{CC})^{1,2}, \sigma_s(\text{CH}_2)^2, \delta(\text{CH}_2)^2, \nu(\text{NN}), \text{trans}^2, 18b?^4, 19a^3, 19b^3$	1377	$\delta_s(\text{CH}_3)^1, \beta_s(\text{CH}_2)^2, \delta(\text{CH}_2)^2, \nu(\text{NN}), \text{trans}^2, 19b^3$
1503	$\nu(\text{CC})^{1,2}, \nu(\text{NN}), \text{trans}^2, 19a^3$	1395	$\beta_s(\text{CH}_2)^2, \delta(\text{CH}_2)^2, \nu(\text{NN}), \text{trans}^2, 19b^3$
1582	$\nu(\text{CC})^{1,2}, 8a^3, 8b^3$	1408	$\beta_s(\text{CH}_2)^2, \delta(\text{CH}_2)^2, \nu(\text{NN}), \text{trans}^2, 19b^3$
1605	$\nu(\text{CC})^2, 8a^3, 8b^3, \text{h. H.}^1$	1420	$\delta(\text{CH}_2)^2, \nu(\text{NN}), \text{trans}^2, 19b^3$
1632	$8a^3, \text{h. H.}^1$	1431	$\nu(\text{CC})^{1,2}, \delta(\text{CH}_2)^2, \nu(\text{NN}), \text{trans}^2, 19b^3$
1690	$\text{h. H.}^1$	1464	$\nu(\text{CC})^{1,2}, \delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)^2, \sigma_s(\text{CH}_2)^2, \delta(\text{CH}_2)^2, \nu(\text{NN}), \text{trans}^2, 19a^3, 19b^3$
1763	$\text{h. H.}^1$	1499	$\nu(\text{CC})^{1,2}, \nu(\text{NN}), \text{trans}^2, 19a^3$
1811	$\text{h. H.}^1$	1584	$\nu(\text{CC})^{1,2}, 8a^3, 8b^3$
1859	$\text{h. H.}^1$	1603	$\nu(\text{CC})^{1,2}, \text{h. H.}^1, 8a^3, 8b^3$
1892	$\text{h. H.}^1$	1657	$\text{h. H.}^1$
1904	$\text{h. H.}^1$	1680	$\text{h. H.}^1$
1938	$\text{h. H.}^1$	1690	$\text{h. H.}^1$
1958	$\text{h. H.}^1$	1884	$\text{h. H.}^1$
1975	$\text{h. H.}^1$	1919	$\text{h. H.}^1$
2010		2073	
2041		2853	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)^1$
2073		2924	$\nu_s(\text{CH}_2)^1$
2855	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)^1$	2953	$\nu_s(\text{CH}_3)^1$
2926	$\nu_s(\text{CH}_2)^1$	3026	$\nu(\text{CH})^1, 7b^3, 20b^3$
2940	$\nu_s(\text{CH}_2)^1$	3049	$\nu(\text{CH})^1, 2^3, 7b^3, 13^3, 20a^4, 20b^3$
3065	$\nu(\text{CH})^1, 2^3, 13^3, 20b^3$	3071	$\nu(\text{CH})^1, 2^3, 4, 13^3, 20b^3$
3076	$\nu(\text{CH})^1, 2^3, 4, 13^3, 20a^3, 20b^3$	3096	$\nu(\text{CH})^1, 20b^3$
		3107	$20b^3$

Tab. 43: Zuordnung der Spektrallinien in den Infrarotspektren von **7** (links) bzw. **8** (rechts) in KBr-Preßlingen (<sup>1</sup> [228], <sup>2</sup> [229], <sup>3</sup> [230], <sup>4</sup> Gaussian trans-Azobenzol).

$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Zuordnung	$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Zuordnung
442	$\delta_{\text{oop}}(\text{CC})^2, \delta_{\text{ip}}(\text{CC})^2$	438	$\delta_{\text{oop}}(\text{CC})^2, 16b^3$
474	$\delta_{\text{oop}}(\text{CC})^2, \delta_{\text{ip}}(\text{CC})^2, 16a^3, 16b^3$	447	$\delta_{\text{oop}}(\text{CC})^2, \delta_{\text{ip}}(\text{CC})^2, 16a^3, 16b^3$
519	$\delta_{\text{oop}}(\text{CC})^2, \delta_{\text{ip}}(\text{CC})^2$	469	$\delta_{\text{oop}}(\text{CC})^2, \delta_{\text{ip}}(\text{CC})^2, 16a^3, 16b^3$
532	$\delta_{\text{oop}}(\text{CC})^2$	492	$\delta_{\text{oop}}(\text{CC})^2, \delta_{\text{ip}}(\text{CC})^2, 16b^3$
600		511	$\delta_{\text{oop}}(\text{CC})^2, \delta_{\text{ip}}(\text{CC})^2, 16b^3$
642	$\delta_{\text{ip}}(\text{CC})^2$	523	$\delta_{\text{oop}}(\text{CC})^2, \delta_{\text{ip}}(\text{CC})^2, 16b^3$
654	$\delta_{\text{ip}}(\text{CC})^2$	538	$\delta_{\text{oop}}(\text{CC})^2, 16b^3$
750	$\delta_{\text{oop}}(\text{CH})^{1,2}, 6a^3, 6b^3$	554	$\delta_{\text{oop}}(\text{CC})^2, 16b^3$
766	$\delta_{\text{oop}}(\text{CH})^{1,2}, 6a^3, 6b^3$	573	
787	$\delta_{\text{oop}}(\text{CH})^{1,2}, 6a^3, 6b^3$	602	$\delta_{\text{ip}}(\text{CC})^2, 6b^3$
822	$\nu((\text{CH}_2)_n)^2, \delta_{\text{oop}}(\text{CH})^{1,2}, 6a^3, 6b^3$	611	$\delta_{\text{ip}}(\text{CC})^2, 6b^3$
880	$\nu((\text{CH}_2)_n)^2, \delta_{\text{oop}}(\text{CH})^{1,2}, 5^3, 17a^3, 17b^3$	623	$\delta_{\text{ip}}(\text{CC})^2, 6b^3$
901	$\nu((\text{CH}_2)_n)^2, \delta_{\text{oop}}(\text{CH})^{1,2}, 5^3, 17a^3, 17b^3$	631	$\delta_{\text{ip}}(\text{CC})^2, 6b^3$
1034	$\rho(\text{CH})^1, \delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2, \nu(\text{CN})^2$	658	$\delta_{\text{oop}}(\text{CH})^1, 4^3, 6a^3$
1051	$\rho(\text{CH})^1, \nu(\text{CCC})^2, \delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2, \nu(\text{CN})^2$	691	$\nu(\text{CC})^1, \delta_{\text{oop}}(\text{CH})^{1,2}, 4^3, 6a^3$
1084	$\rho(\text{CH})^1, \nu(\text{CCC})^2, \delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2, \nu(\text{CN})^2, 18a^3, 18b^3$	704	$\nu(\text{CC})^1, \delta_{\text{oop}}(\text{CH})^{1,2}, 4^3, 6a^3, 6b^3$
1094	$\rho(\text{CH})^1, \nu(\text{CCC})^2, \nu(\text{CN})^2, 18a^3, 18b^3$	741	$\delta_{\text{oop}}(\text{CH})^{1,2}, 6a^3, 6b^3, 11^3$
1150	$\rho(\text{CH})^1, \nu((\text{CH}_2)_n)^2, \delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2, \nu(\text{CN})^2, 1^3$	756	$\delta_{\text{oop}}(\text{CH})^{1,2}, 6a^3, 6b^3, 11^3$
1180	$\rho(\text{CH})^1, \delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2, \nu(\text{CN})^2$	773	$\delta_{\text{oop}}(\text{CH})^{1,2}, 6a^3, 6b^3, 11^3$
1221	$\rho(\text{CH})^1, \delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2, \nu(\text{CN})^2, 14^3$	800	$\nu((\text{CH}_2)_n)^2, \delta_{\text{oop}}(\text{CH})^{1,2}, 6a^3, 6b^3, 11^3$
1254	$\rho(\text{CH})^1, \delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2, 14^3$	835	$\nu((\text{CH}_2)_n)^2, \delta_{\text{oop}}(\text{CH})^{1,2}, 10a^3$
1281	$\rho(\text{CH})^1, 3^3, 14^3$	868	$\nu((\text{CH}_2)_n)^2, \delta_{\text{oop}}(\text{CH})^{1,2}, 5^3, 17a^3, 17b^3$
1337	$\delta(\text{CCH})^1, \delta(\text{CH}_2)^2$	889	$\nu((\text{CH}_2)_n)^2, \delta_{\text{oop}}(\text{CH})^{1,2}, 5^3, 17a^3, 17b^3$
1362	$\beta_s(\text{CH}_2)^2, \delta(\text{CH}_2)^2$	918	$17b^3$
1383	$\delta_s(\text{CH}_3)^1, \beta_s(\text{CH}_2)^2, \delta(\text{CH}_2)^2$	935	$17b^3$
1404	$\beta_s(\text{CH}_2)^2, \delta(\text{CH}_2)^2, 19a^3, 19b^3$	949	$17a^3$
1454	$\nu(\text{CC})^{1,2}, \delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)^2, \sigma_s(\text{CH}_2)^2, \delta(\text{CH}_2)^2, 19a^3, 19b^3$	988	$\delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2, 5^3, 12^3$
1485	$\nu(\text{CC})^{1,2}, \delta(\text{CH}_2)^2$	1003	$\rho(\text{CH})^1, \delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2, 5^3, 12^3$
1497	$\nu(\text{CC})^{1,2}$	1028	$\rho(\text{CH})^1, \delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2, \nu(\text{CN})^2, 18a^3$
1531		1045	$\rho(\text{CH})^1, \nu(\text{CCC})^2, \nu(\text{CN})^2$
1614	$\nu(\text{CC})^2, 8a^3, 8b^3, \text{h. H.}^1$	1069	$\rho(\text{CH})^1, \nu(\text{CCC})^2, \delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2, \nu(\text{CN})^2, 1^3, 18a^3, 18b^3$
1736	$\text{h. H.}^1$	1078	$\rho(\text{CH})^1, \nu(\text{CCC})^2, \delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2, \nu(\text{CN})^2, 1^3, 18a^3, 18b^3$
1811	$\text{h. H.}^1$	1105	$\rho(\text{CH})^1, \nu(\text{CN})^2, 18a^3, 18b^3$
1852	$\text{h. H.}^1$	1119	$\rho(\text{CH})^1, \nu((\text{CH}_2)_n)^2, \delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2, \nu(\text{CN})^2, 1^3, 18a^3, 18b^3$
1977	$\text{h. H.}^1$	1146	$\rho(\text{CH})^1, \nu((\text{CH}_2)_n)^2, \delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2, \nu(\text{CN})^2, 1^3, 15^3$
2095		1169	$\rho(\text{CH})^1, \nu((\text{CH}_2)_n)^2, \delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2, \nu(\text{CN})^2, 9a^3$
2878	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)^1$	1233	$\rho(\text{CH})^1, \delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2, \nu(\text{CN})^2, 14^3$
2936	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)^1$	1252	$\rho(\text{CH})^1, \delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2, 3^3, 14^3$
2963	$\nu_s(\text{CH}_3)^1$	1273	$\rho(\text{CH})^1, \delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2, 3^3, 14^3$
3057	$\nu(\text{CH})^1, 20a^3, 20b^3$	1298	$\tau(\text{CH}_2)^1, \rho(\text{CH})^1, \delta(\text{CH}_2)^2, 3^3, 14^3$
3105	$20a^3, 20b^3$	1315	$\delta(\text{CH}_2)^2, 14^3$
3148		1350	$\beta_s(\text{CH}_2)^2, \delta(\text{CH}_2)^2, 14^3$
3206		1369	$\delta_s(\text{CH}_3)^1, \beta_s(\text{CH}_2)^2, \delta(\text{CH}_2)^2$
3219		1383	$\delta_s(\text{CH}_3)^1, \beta_s(\text{CH}_2)^2, \delta(\text{CH}_2)^2$
		1398	$\beta_s(\text{CH}_2)^2, \delta(\text{CH}_2)^2, 19a^3, 19b^3$
		1458	$\nu(\text{CC})^{1,2}, \delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)^2, \sigma_s(\text{CH}_2)^2, \delta(\text{CH}_2)^2, 19a^3, 19b^3$
		1483	$\nu(\text{CC})^{1,2}, \sigma_s(\text{CH}_2)^2, \delta(\text{CH}_2)^2, 19a^3, 19b^3$
		1580	$\nu(\text{CC})^2, 8a^3, 8b^3$
		1616	$\nu(\text{CC})^2, 8a^3, 8b^3, \text{h. H.}^1$
		1672	$\text{h. H.}^1$
		1784	$\text{h. H.}^1$
		1803	$\text{h. H.}^1$
		1825	$\text{h. H.}^1$
		1879	$\text{h. H.}^1$
		1894	$\text{h. H.}^1$
		1950	$\text{h. H.}^1$
		1969	$\text{h. H.}^1$
		2629	
		2685	
		2725	
		2764	
		2795	
		2868	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)^1$
		2876	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)^1$
		2893	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)^1$
		2928	$\nu_s(\text{CH}_2)^1$
		2959	$\nu_s(\text{CH}_3)^1$
		3021	$\nu(\text{CH})^1, 7b^3, 13^3, 20a^3, 20b^3$
		3061	$\nu(\text{CH})^1, 2^3, 7b^3, 20a^3, 20b^3$
		3078	$\nu(\text{CH})^1, 13^3, 20a^3, 20b^3$
		3096	$\nu(\text{CH})^1, 20a^3, 20b^3$

Tab. 44: Zuordnung der Spektrallinien in den Infrarotspektren von **9** (links) bzw. **10** (rechts) in KBr-Preßlingen (<sup>1</sup> [228], <sup>2</sup> [229], <sup>3</sup> [230]).

$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Zuordnung	$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Zuordnung
447	$\delta_{\text{oop}}(\text{CC})^2, \delta_{\text{ip}}(\text{CC})^2, 16a^3, 16b^3, 20a^3$	453	$\delta_{\text{oop}}(\text{CC})^2, \delta_{\text{ip}}(\text{CC})^2, 16a^3, 16b^3, 20a^3$
496	$\delta_{\text{oop}}(\text{CC})^2, \delta_{\text{ip}}(\text{CC})^2, 16b^3, 20a^3$	496	$\delta_{\text{oop}}(\text{CC})^2, \delta_{\text{ip}}(\text{CC})^2, 16b^3, 20a^3$
554	$\delta_{\text{oop}}(\text{CC})^2, 16b^3, 20a^3$	538	$\delta_{\text{oop}}(\text{CC})^2, 16b^3, 20a^3$
608	$\delta_{\text{ip}}(\text{CC})^2, 6b^3$	550	$\delta_{\text{oop}}(\text{CC})^2, 3^?5, 16b^3, 20a^3$
629	$\delta_{\text{ip}}(\text{CC})^2, 6b^3$	608	$\delta_{\text{ip}}(\text{CC})^2, 6b^3$
658	$\gamma_{\text{oop}}(\text{CH})^1, 4^3, 6a^3$	625	$\delta_{\text{ip}}(\text{CC})^2, 6b^3$
685	$\nu(\text{CC})^1, \delta_{\text{oop}}(\text{CH})^{1,2}, 4^3, 6a^3$	640	$\delta_{\text{ip}}(\text{CC})^2, 6b^3, 5$
700	$\nu(\text{CC})^1, \delta_{\text{oop}}(\text{CH})^{1,2}, 4^3, 4 + 11^5, 6a^3, 6b^3$	654	$\delta_{\text{ip}}(\text{CC})^2, \nu(\text{I}) (a_1)^4, 6b^3$
725	$\delta_{\text{oop}}(\text{CH})^{1,2}, 4^3, 6a^3, 6b^3, 11^3$	704	$\nu(\text{CC})^1, \delta_{\text{oop}}(\text{CH})^{1,2}, 4^3, 6a^3, 6b^3$
752	$\delta_{\text{oop}}(\text{CH})^{1,2}, 6a^3, 6b^3, 11^3$	727	$\delta_{\text{oop}}(\text{CH})^{1,2}, \gamma(\text{CH}) (b_2)^4, 4^3, 6a^3, 6b^3$
768	$\delta_{\text{oop}}(\text{CH})^{1,2}, 6a^3, 6b^3, 11^3$	752	$\delta_{\text{oop}}(\text{CH})^{1,2}, 6a^3, 6b^3$
787	$\delta_{\text{oop}}(\text{CH})^{1,2}, 6a^3, 6b^3, 10a^3, 11^3, 5, 17b^3$	772	$\delta_{\text{oop}}(\text{CH})^{1,2}, 6a^3, 6b^3$
797	$\nu((\text{CH}_2)_n)^2, \delta_{\text{oop}}(\text{CH})^{1,2}, 6a^3, 6b^3, 10a^3, 11^3, 17b^3$	789	$\delta_{\text{oop}}(\text{CH})^{1,2}, 6a^3, 6b^3, 10a^3, 11^?5, 17b^3$
843	$\nu((\text{CH}_2)_n)^2, \delta_{\text{oop}}(\text{CH})^{1,2}, 5^3, 10a^3, 17b^3$	797	$\nu((\text{CH}_2)_n)^2, \delta_{\text{oop}}(\text{CH})^{1,2}, 6a^3, 6b^3, 10a^3, 17b^3$
903	$\nu((\text{CH}_2)_n)^2, \delta_{\text{oop}}(\text{CH})^{1,2}, 5^3, 17a^3, 17b^3$	826	$\nu((\text{CH}_2)_n)^2, \delta_{\text{oop}}(\text{CH})^{1,2}, 10a^3, 17b^3$
920	$5^3, 17b^3$	843	$\nu((\text{CH}_2)_n)^2, \delta_{\text{oop}}(\text{CH})^{1,2}, 5^3, 10a^3, 17b^3$
939	$5^3, 10b + 16b^?5, 17a^3, 17b^3$	876	$\nu((\text{CH}_2)_n)^2, \delta_{\text{oop}}(\text{CH})^{1,2}, 5^3, 17a^3, 17b^3$
951	$5^3, 17a^3$	887	$\nu((\text{CH}_2)_n)^2, \delta_{\text{oop}}(\text{CH})^{1,2}, 5^3, 17a^3, 17b^3$
966	$5^3, 17a^3$	903	$\nu((\text{CH}_2)_n)^2, \delta_{\text{oop}}(\text{CH})^{1,2}, \delta_{\text{oop}}(\text{CH}) (b_2)^4, 5^3, 17a^3, 17b^3$
989	$\delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2, 5^3, 5 + 17a^5, 12^3, 17a^3$	920	$5^3$
1013	$\rho(\text{CH})^1, \delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2, 12^3, 18a^3$	943	$5^3, 17a^3$
1020	$\rho(\text{CH})^1, \delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2, \nu(\text{CN})^2, 18a^3$	991	$\delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2, \delta_{\text{oop}}(\text{CH}) (b_2)^4, 12^3, 17a^3$
1076	$\rho(\text{CH})^1, \nu(\text{CCC})^2, \delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2, \nu(\text{CN})^2, 1^3, 12^3, 18a^3, 18b^3$	1005	$\rho(\text{CH})^1, \delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2, 12^3, 18a^3$
1084	$\rho(\text{CH})^1, \nu(\text{CCC})^2, \delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2, \nu(\text{CN})^2, 1^3, 12^3, 18a^3, 18b^3, 19b^5$	1013	$\rho(\text{CH})^1, \delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2, \beta(\text{CH}) (a_1)^4, 12^3, 18a^3$
1099	$\rho(\text{CH})^1, \nu(\text{CCC})^2, \nu(\text{CN})^2, 1^3, 12^3, 18a^3, 18b^3$	1053	$\rho(\text{CH})^1, \nu(\text{CCC})^2, \delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2, \nu(\text{CN})^2, 1^3$
1119	$\rho(\text{CH})^1, \nu((\text{CH}_2)_n)^2, \delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2, \nu(\text{CN})^2, 1^3, 18a^3, 18b^3$	1076	$\rho(\text{CH})^1, \nu(\text{CCC})^2, \delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2, \nu(\text{CN})^2, 1^3, 12^3, 18a^3, 18b^3$
1136	$\rho(\text{CH})^1, \nu((\text{CH}_2)_n)^2, \delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2, \nu(\text{CN})^2, 1^3$	1084	$\rho(\text{CH})^1, \nu(\text{CCC})^2, \delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2, \nu(\text{CN})^2, 1^3, 12^3, 18a^3, 18b^3, 19b^5$
1144	$\rho(\text{CH})^1, \nu((\text{CH}_2)_n)^2, \delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2, \nu(\text{CN})^2, 1^3$	1097	$\rho(\text{CH})^1, \nu(\text{CCC})^2, 1^3, 12^3, \nu(\text{CN})^2, 18a^3, 18b^3$
1171	$\rho(\text{CH})^1, \nu((\text{CH}_2)_n)^2, \delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2, \nu(\text{CN})^2, 9a^3$	1134	$\rho(\text{CH})^1, \nu((\text{CH}_2)_n)^2, \delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2, \nu(\text{CN})^2, 1^3$
1198	$\rho(\text{CH})^1, \delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2, \nu(\text{CN})^2, 14^3$	1144	$\rho(\text{CH})^1, \nu((\text{CH}_2)_n)^2, \delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2, \nu(\text{CN})^2, 1^3$
1231	$\rho(\text{CH})^1, \delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2, \nu(\text{CN})^2, 14^3, 19a^5$	1152	$\rho(\text{CH})^1, \nu((\text{CH}_2)_n)^2, \delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2, \nu(\text{CN})^2, 1^3, 8b + 14^?5, 9a^3$
1240	$\rho(\text{CH})^1, \delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2, \nu(\text{CN})^2, 14^3$	1171	$\rho(\text{CH})^1, \nu((\text{CH}_2)_n)^2, \delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2, \nu(\text{CN})^2, 9a^3$
1273	$\rho(\text{CH})^1, \delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2, 3^3, 14^3$	1184	$\rho(\text{CH})^1, \delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2, \nu(\text{CN})^2, 9a^3$
1302	$\tau(\text{CH}_2)^1, \omega(\text{CH}_2)^1, \rho(\text{CH})^1, \delta(\text{CH}_2)^2, 3^3, 5, 14^3$	1198	$\rho(\text{CH})^1, \delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2, \nu(\text{CN})^2, 14^3$
1348	$\beta_s(\text{CH}_2)^2, \delta(\text{CH}_2)^2, 14^3$	1231	$\rho(\text{CH})^1, \delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2, \nu(\text{CN})^2, 14^3, 19a^5$
1362	$\beta_s(\text{CH}_2)^2, \delta(\text{CH}_2)^2$	1240	$\rho(\text{CH})^1, \delta_{\text{ip}}(\text{CH})^2, \nu(\text{CN})^2, 14^3$
1371	$\delta_s(\text{CH}_3)^1, \beta_s(\text{CH}_2)^2, \delta(\text{CH}_2)^2, 19b^3$	1275	$\rho(\text{CH})^1, 3^3, 14^3$
1381	$\delta_s(\text{CH}_3)^1, \beta_s(\text{CH}_2)^2, \delta(\text{CH}_2)^2, \nu(\text{NN}), \text{trans}^2, 19b^3$	1298	$\tau(\text{CH}_2)^1, \rho(\text{CH})^1, \delta(\text{CH}_2)^2, 3^3, 5, 14^3$
1395	$\beta_s(\text{CH}_2)^2, \delta(\text{CH}_2)^2, \nu(\text{NN}), \text{trans}^2, 19b^3$	1346	$\beta_s(\text{CH}_2)^2, \delta(\text{CH}_2)^2$
1458	$\nu(\text{CC})^{1,2}, \delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)^2, \sigma_s(\text{CH}_2)^2, \delta(\text{CH}_2)^2, \nu(\text{NN}), \text{trans}^2, 19a^3, 19b^3$	1358	$\beta_s(\text{CH}_2)^2, \delta(\text{CH}_2)^2$
1472	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)^1, \delta_s(\text{CH}_2)^1, \nu(\text{CC})^{1,2}, \sigma_s(\text{CH}_2)^2, \delta(\text{CH}_2)^2, \nu(\text{NN}), \text{trans}^2, 18b^?5, 19a^3, 19b^3$	1379	$\delta_s(\text{CH}_3)^1, \beta_s(\text{CH}_2)^2, \delta(\text{CH}_2)^2, \nu(\text{NN}), \text{trans}^2, 19b^3$
1483	$\nu(\text{CC})^{1,2}, \sigma_s(\text{CH}_2)^2, \delta(\text{CH}_2)^2, \nu(\text{NN}), \text{trans}^2, 19a^3, 19b^3$	1393	$\delta_s(\text{CH}_3)^1, \beta_s(\text{CH}_2)^2, \delta(\text{CH}_2)^2, \nu(\text{NN}), \text{trans}^2, 19b^3$
1582	$\nu(\text{CC})^{1,2}, 8a^3, 8b^3$	1456	$\nu(\text{CC})^{1,2}, \delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)^2, \sigma_s(\text{CH}_2)^2, \delta(\text{CH}_2)^2, \nu(\text{NN}), \text{trans}^2, 19a^3, 19b^3$
1612	$\nu(\text{CC})^2, 8a^3, 8b^3, \text{h. H.}^1$	1483	$\nu(\text{CC})^{1,2}, \sigma_s(\text{CH}_2)^2, \delta(\text{CH}_2)^2, \nu(\text{NN}), \text{trans}^2, 19a^3, 19b^3$
1666	$\text{h. H.}^1$	1580	$\nu(\text{CC})^2, 8a^3, 8b^3$
1711	$\text{h. H.}^1$	1597	$\nu(\text{CC})^{1,2}, 8a^3, 8b^3, \text{h. H.}^1$
1798	$\text{h. H.}^1$	1612	$\nu(\text{CC})^2, 8a^3, 8b^3, \text{h. H.}^1$
1879	$\text{h. H.}^1$	1879	$\text{h. H.}^1$
1902	$\text{h. H.}^1$	1902	$\text{h. H.}^1$
1952	$\text{h. H.}^1$	2199	
1973	$\text{h. H.}^1$	2868	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)^1$
2199		2926	$\nu_s(\text{CH}_2)^1$
2731		2959	$\nu_s(\text{CH}_3)^1$
2768		2990	
2870	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)^1$	3022	$\nu(\text{CH})^1, 20a^3, 20b^3$
2926	$\nu_s(\text{CH}_2)^1$	3065	$\nu(\text{CH})^1, \nu(\text{CH}) (a_1)^4, \nu(\text{CH}) (b_1)^4, 2^3, 13^3, 20a^3, 20b^3$
2961	$\nu_s(\text{CH}_3)^1$	3094	$\nu(\text{CH})^1, 13^3, 20a^3, 20b^3$
3017	$\nu(\text{CH})^1, 7b^3, 13^3, 20a^3, 20b^3$		
3067	$\nu(\text{CH})^1, 2^3, 13^3, 20a^3, 20b^3$		
3094	$\nu(\text{CH})^1, 13^3, 20a^3, 20b^3$		

Tab. 45: Zuordnung der Spektrallinien in den Infrarotspektren von **11** (links) bzw. **12** (rechts) in KBr-Preßlingen (<sup>1</sup> [228], <sup>2</sup> [229], <sup>3</sup> [230], <sup>4</sup> [239], <sup>5</sup> Gaussian trans-Azobenzol).

## 12.4 Raman-Spektren

$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$
265
362
398
614
870
1002
1152
1184
1400
1442
1487
1601

Tab. 46: Spektrum des Azobenzols nach H. Stammreich [231].



trans-konfiguriertes Azobenzol	
$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	Zuordnung
1000	$\delta(\text{CCC})$
1143	$\nu(\text{CN}) + \delta(\text{CNN}) + \delta(\text{NCC}) + \delta(\text{CCH})$
1183	$\nu(\text{CN}) + \delta(\text{CNN}) + \delta(\text{NCC}) + \delta(\text{CCH})$
1315	$\delta(\text{CCH}) + \delta(\text{NCC})$
1440	$\nu(\text{NN}) + \delta(\text{CNN}) + \delta(\text{NCC}) + \delta(\text{CCH})$
1472	$\nu(\text{NN}) + \nu(\text{CN}) + \delta(\text{CNN}) + \delta(\text{NCC}) + \delta(\text{CCH})$
1492	$\nu(\text{CC}) + \delta(\text{CCH}) + \nu(\text{NN})$
1594	$\nu(\text{CC}) + \nu(\text{NN}) + \delta(\text{CCH})$

cis-konfiguriertes Azobenzol	
$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	Zuordnung
275	$\tau(\text{CCNN})$
542	$\delta(\text{NNC}) + \tau(\text{NNCC}) + \tau(\text{CCCC}) + \delta(\text{CCC})$
594	$\tau(\text{CNNC}) + \tau(\text{CCCH})$
621	$\delta(\text{CCC}) + \tau(\text{CNNC})$
778	$\tau(\text{CCCH}) + \tau(\text{CCCC}) + \tau(\text{CNNC})$
1134	$\nu(\text{CN}) + \delta(\text{CCH})$
1512	$\nu(\text{NN}) + \nu(\text{CC}) + \delta(\text{CCH})$
1592	$\nu(\text{CC}) + \delta(\text{CCH}) + \delta(\text{CCC})$

Tab. 47: Typische Spektrallinien von trans- bzw. cis-konfiguriertem Azobenzol [232].

bulk, $\lambda_{\text{ex}} = 1064.0 \text{ nm}$		SERS, $\lambda_{\text{ex}} = 1064.0 \text{ nm}$		bulk, $\lambda_{\text{ex}} = 647.1 \text{ nm}$		SERS, $\lambda_{\text{ex}} = 647.1 \text{ nm}$		SERS, $\lambda_{\text{ex}} = 638.2 \text{ nm}$		Zuordnung
$\tilde{\nu}$ / $\text{cm}^{-1}$	$I_{\text{rel}}$	$\tilde{\nu}$ / $\text{cm}^{-1}$	$I_{\text{rel}}$	$\tilde{\nu}$ / $\text{cm}^{-1}$	$I_{\text{rel}}$	$\tilde{\nu}$ / $\text{cm}^{-1}$	$I_{\text{rel}}$	$\tilde{\nu}$ / $\text{cm}^{-1}$	$I_{\text{rel}}$	
266	0.029					408	0.020			$6b^7, 7a^5, 9b^5, 10b^5$
488	0.026									$7a^5, 16a^5, 16b^5, 20a^5$
502	0.004									$16b^5, 20a^5$
512	< 0.001									$16b^{5,6,7}, 20a^5$
						552	0.020	549	0.008	$16b^5, 20a^5$
578	0.006					579	0.015	581	0.009	$16b^7$
614	0.045					614	0.033	616	0.012	$6b^5$
622	< 0.001									$6b^5$
629	0.006					636	0.019	635	0.006	$3^7, 6b^5, 15^7$
644	0.017									$6b^5$
691	0.027					686	0.027	687	0.025	$4^5, 4 + 11^7, 6a^{5,6}$
						763	0.023	762	0.033	$2^7, 6a^5, 11^5$
						776	0.011			$4 + 11^7, 6a^5, 11^{5,6}$
						851	0.018			$10a^{5,6,7}, 17b^5$
870	0.029									$17b^5$
919	0.031					926	0.032	924	0.041	$5^5, 12^6, 17a^5, 17b^5, 19a^7$
								978	0.054	$5^5, 10b + 17a^7, 17a^5, 17b^7$
999	0.247	999	0.255			999	0.153	1000	0.179	$\nu(\text{CC})^4, 5^5, 12^{5,6}, 18a^5, 19a^7$
1019	0.022									$18a^5, 19a^7$
1071	0.005					1064	0.011			$1^5, 12^{5,7}, 18b^5$
1104	0.018									$1^5, 12^5, 14^7, 18b^5$
1143	1.000	1142	1.000	1141	1.000	1141	1.000	1143	1.000	$\nu(\text{CN})^{1,2,3,4}, 9a^{6,7}, 19a^7$
1160	0.139									$8a^7, 9a^5, 14^7, 15^5$
1185	0.357	1185	0.281			1185	0.207	1187	0.219	$\nu(\text{CN})^{2,4}, 2^7, 2 + 8a^7, 8a^6, 9a^5$
1204	0.012									
		1234	0.134							$2 + 8a^7$
1293	0.062	1296	0.243							$3^{5,7}, 14^5$
1300	0.063									$3^{5,7}, 14^5$
1310	0.108					1310	0.067	1310	0.107	$3^{5,6}, 14^5, ?^7$
1338	0.024									$14^5$
1363	0.046									$?^7$
1405	0.183					1403	0.155	1406	0.193	$\nu(\text{NN}) + \beta(\text{CH})^2, \nu(\text{NN})^3, 19b^5$
1443	0.946	1442	0.634	1444	0.582	1441	0.526	1442	0.559	$\nu(\text{CC})^4, 15^7, 18b^5, 19b^5, ?^7$
1467	0.737	1467	0.511	1463	0.501	1464	0.374	1465	0.423	$\nu(\text{CC})^{1,4}, 18b^7, 19a^{5,7}, 19b^5$
1484	0.209					1482	0.099	1483	0.146	$19a^5$
1495	0.223					1490	0.070	1493	0.100	$19a^{5,7}$
		1555	0.243							$8b^5, ?^7$
1593	0.317					1591	0.134	1594	0.162	$\nu(\text{CC})^{1,4}, 7a + 9a^7, 8a^5, 8b^5, 9a^{6,7}$
1602	0.419	1607	0.385			1602	0.186	1602	0.222	$\nu(\text{CC})^{2,3}, 7a + 9a^7, 8a^5, 8b^5$
1629	0.094									$8a^5$
1665	0.025									$?^7$
2285	0.014									
2587	0.015									$\nu(\text{SH})^2$
2609	0.018									$\nu(\text{SH})^2$
2878	0.026									
2914	0.076									$?^7$
2944	0.038									
2952	0.038									
3017	0.015									$7b^5, 13^5, 20b^5$
3067	0.177	3076	0.277							$2^{5,6}, 9a^7, 13^5, 20a^5, 20b^5$

Tab. 48: Zuordnung der Spektrallinien im Raman-Spektrum von kristallinem **1** ( $\lambda_{\text{ex}} = 1064.0 \text{ nm}$ ), im Gap-Mode-SERS-Spektrum einer **1**-Monoschicht auf einem Arrandee, im Raman-Spektrum von **1** in einem KBr-Preßling ( $\lambda_{\text{ex}} = 647.1 \text{ nm}$ ), im Gap-Mode-SERS-Spektrum einer **1**-Monoschicht auf einem Arrandee sowie im Gap-Mode-SERS-Spektrum einer **1**-Monoschicht auf einer Au(111)-Facette ( $\lambda_{\text{ex}} = 632.8 \text{ nm}$ ) (<sup>1</sup> [118], <sup>2</sup> [128], <sup>3</sup> [145], <sup>4</sup> [148], <sup>5</sup> [230], <sup>6</sup> Gaussian trans-Azobenzol, <sup>7</sup> Gaussian trans-**1**).

bulk, $\lambda_{\text{ex}} = 1064.0 \text{ nm}$		SERS, $\lambda_{\text{ex}} = 1064.0 \text{ nm}$		bulk, $\lambda_{\text{ex}} = 647.1 \text{ nm}$		SERS, $\lambda_{\text{ex}} = 647.1 \text{ nm}$		SERS, $\lambda_{\text{ex}} = 638.2 \text{ nm}$		Zuordnung
$\tilde{\nu}$ / $\text{cm}^{-1}$	$I_{\text{rel}}$	$\tilde{\nu}$ / $\text{cm}^{-1}$	$I_{\text{rel}}$	$\tilde{\nu}$ / $\text{cm}^{-1}$	$I_{\text{rel}}$	$\tilde{\nu}$ / $\text{cm}^{-1}$	$I_{\text{rel}}$	$\tilde{\nu}$ / $\text{cm}^{-1}$	$I_{\text{rel}}$	
232	< 0.001									$7a^5, 15^5$
287	0.008									$7a^5, 9b^5, 10b^5$
						357	0.008			$20a^5$
384	0.010									$16a^5, 20a^5$
411	0.011					409	0.017	408	0.013	$16a^5, 16b^5, 20a^5$
						443	< 0.001			$16a^7, 16b^5, 20a^5$
						482	0.002			$16b^5, 20a^5$
						513	0.003			$16b^5, 20a^5$
						548	0.015	547	0.013	$16b^5, 20a^5$
						594	0.004			
590	< 0.001									
604	0.004									
625	0.038					624	0.015			$6b^5$
635	0.007									$6b^5, 15^7$
646	0.005									$6b^5$
665	0.007									
695	0.030									$4^5, 4 + 11^7, 6a^5$
708	0.018					712	0.017	705	0.021	$4^5, 6a^5$
718	0.011									$4^5, 6a^5$
749	0.020									$6a^5$
						774	0.009			$6a^5, 11^7$
808	0.008					817	0.016			$6a^5, 10a^5, 17b^5$
834	0.009					828	0.013			$\gamma(\text{CH}) (a_2)^6, 10a^5, 17b^5$
						853	0.009			$10a^5, 7, 17b^5$
892	0.006									$17b^5$
919	0.022					921	0.028	923	0.039	$5^5, 12^7$
						985	0.014			$\gamma(\text{CH}) (b_2)^6, 5^7, 17a^5$
1004	0.024					1006	0.031	1000	0.050	$\nu(\text{CC})^4, \nu(\text{CC}) (a_1)^6, 12^7, 18a^5$
1012	0.009									$18a^5$
1053	0.045							1045	0.046	$1^5$
						1069	0.092	1071	0.029	$1^5, 12^5, \beta(\text{CH}) (b_1)^6$
1094	0.021									$1^5, 12^5$
1103	0.017									$1^5, 12^5, 18b^5$
1142	1.000	1141	1.000	1142	1.000	1141	1.000	1143	1.000	$\nu(\text{CN})^{1,2,3,4}, 9a^7$
1186	0.183	1191	0.121	1187	0.211	1188	0.137	1191	0.132	$\nu(\text{CN})^{2,4}, 8a^7, 9a^5$
1244	0.014									$14^5$
						1284	0.039			$3^5, 14^5$
1307	0.070	1302	0.079			1302	0.066	1306	0.084	$3^5, 7, 14^5$
1364	0.027									
1393	0.175			1391	0.186	1392	0.261	1394	0.176	$19b^5$
1406	0.074	1404	0.220			1404	0.179	1406	0.175	$\nu(\text{NN}) + \beta(\text{CH})^2, \nu(\text{NN})^3, 19b^5$
		1442	0.620			1444	0.662			$\nu(\text{CC})^4, 18b^7, 19b^5$
1455	1.028	1455	0.479	1454	0.882			1453	0.580	$\nu(\text{CC})^1, \nu(\text{NN}) + \beta(\text{CH})^2,$
										$\delta(\text{CH})^3, 19b^5$
1475	0.233			1473	0.150	1474	0.165			$\nu(\text{CC}) (a_1)^6, 19a^5, 19b^5$
1494	0.099			1491	0.096	1491	0.041			$19a^5$
		1515	0.051							$19a^5$
		1555	0.173			1561	0.071	1563	0.109	$8b^5$
1577	0.197					1577	0.118			$8a^5, 8b^5, 9b^7$
1601	0.257	1600	0.249	1601	0.175	1600	0.199	1602	0.146	$\nu(\text{CC})^{2,3}, 8a^5, 8b^5, 9a^7$
1633	0.048									
2283	0.010									
2329	0.004									
2557	0.046									$\nu(\text{SH})^2$
2597	0.017									$\nu(\text{SH})^2$
2617	0.008									
2872	0.008									
2930	0.041									
2960	0.018									
3064	0.126									$2^5, 7, 13^5, 20b^5$

Tab. 49: Zuordnung der Spektrallinien im Raman-Spektrum von kristallinem **2** ( $\lambda_{\text{ex}} = 1064.0 \text{ nm}$ ), im Gap-Mode-SERS-Spektrum einer **2**-Monoschicht auf einem Arrandee, im Raman-Spektrum von **2** in einem KBr-Preßling ( $\lambda_{\text{ex}} = 647.1 \text{ nm}$ ), im Gap-Mode-SERS-Spektrum einer **2**-Monoschicht auf einem Arrandee sowie im Gap-Mode-SERS-Spektrum einer **2**-Monoschicht auf einer Au(111)-Facette ( $\lambda_{\text{ex}} = 632.8 \text{ nm}$ ) (<sup>1</sup> [118], <sup>2</sup> [128], <sup>3</sup> [145], <sup>4</sup> [148], <sup>5</sup> [230], <sup>6</sup> [239], <sup>7</sup> Gaussian trans-Azobenzol).

bulk, 1064.0 nm		SERS, 1064.0 nm		bulk, 647.1 nm		SERS, 647.1 nm		Zuordnung
$\tilde{\nu}$ / $\text{cm}^{-1}$	$I_{\text{rel}}$	$\tilde{\nu}$ / $\text{cm}^{-1}$	$I_{\text{rel}}$	$\tilde{\nu}$ / $\text{cm}^{-1}$	$I_{\text{rel}}$	$\tilde{\nu}$ / $\text{cm}^{-1}$	$I_{\text{rel}}$	
329	0.009							$7a^5, 9b^5$
420	0.009					418	0.039	$16a^5, 16b^5, 20a^5$
508	0.158							$16b^{5,6}, 20a^5$
535	0.007							$16b^5, 20a^5$
566	0.003							
579	0.003							
628	0.052	631	0.226					$6b^5, 15^{?6}$
639	0.019							$6b^5, 15^{?6}$
675	0.015							
721	0.021							$4^5, 6a^5$
752	0.009							$6a^5$
771	0.009							$6a^5, 11^{?6}$
777	0.009							$6a^5, 11^{?6}$
791	0.012							$6a^5, 10a^5, 17b^5$
829	0.024							$10a^5, 17b^5$
835	0.026							$10a^5, 17b^5$
855	0.018							$10a^6, 17b^5$
891	0.007							$17b^5$
922	0.050					921	0.040	$5^5$
						978	0.056	$10b + 17a^{?6}, 17a^5$
1013	0.019					1011	0.094	$18a^5$
1045	0.004					1036	0.074	$1^5$
1064	0.005							$1^5, 12^5$
1079	0.003							$1^5, 12^5, 14^{?6}$
1104	0.030							$1^5, 12^5, 18b^5$
1114	0.037							$18b^5$
1145	1.000	1144	1.000	1143	1.000	1144	1.000	$\nu(\text{CN})^{2,3,4}, 9a^6$
1188	0.260	1185	0.239	1188	0.376	1191	0.231	$\nu(\text{CN})^{2,4}, 8a^6, 9a^5$
						1278	0.092	$3^5, 14^5$
1304	0.062	1307	0.189			1307	0.104	$3^{5,6}, 14^5$
1320	0.083							$14^5$
1364	0.025					1353	0.055	
1407	0.229	1413	0.265	1407	0.497	1405	0.278	$\nu(\text{NN}) + \beta(\text{CH})^2, \nu(\text{NN})^3, \nu_{\text{NN}}^4, 19b^5$
1436	0.079			1435	0.438			$\nu(\text{NN})^1, 18b^6, 19b^5$
				1444	0.748			$\nu(\text{CC})^4, 19b^5$
1460	1.220	1458	0.761	1460	1.435	1458	0.958	$\nu(\text{CC})^1, \nu(\text{NN}) + \beta(\text{CH})^2, 18b^{?6}, 19a^5, 19b^5$
1501	0.090					1498	0.066	$19a^5$
		1555	0.253					$8b^5$
1578	0.038							$8a^5, 8b^5, 9b^6$
1603	0.626	1605	0.377	1603	0.618	1604	0.428	$\nu(\text{CC})^{2,3}, 8a^5, 8b^5$
1634	0.093			1636	0.575			
2286	0.006							
2607	0.025							$\nu(\text{SH})^2$
2621	0.019							
2727	0.018							
2847	0.171							
2860	0.150							
2883	0.198							
2916	0.273							
2958	0.125							
2990	0.044							
3028	0.044							$7b^5, 13^6, 20b^5$
3057	0.206	3062	0.203					$2^{5,6}, 13^5, 20b^5$
3069	0.243							$2^5, 13^5, 20b^5$

Tab. 50: Zuordnung der Spektrallinien im Raman-Spektrum von kristallinem **3** ( $\lambda_{\text{ex}} = 1064.0$  nm), im Gap-Mode-SERS-Spektrum einer **3**-Monoschicht auf einem Arrandee, im Raman-Spektrum von **3** in einem KBr-Preßling ( $\lambda_{\text{ex}} = 647.1$  nm) sowie im Gap-Mode-SERS-Spektrum einer **3**-Monoschicht auf einem Arrandee (<sup>1</sup> [118], <sup>2</sup> [128], <sup>3</sup> [145], <sup>4</sup> [148], <sup>5</sup> [230], <sup>6</sup> Gaussian trans-Azobenzol).

bulk, 1064.0 nm		SERS, 1064.0 nm		bulk, 647.1 nm		SERS, 647.1 nm		Zuordnung
$\tilde{\nu}$ / $\text{cm}^{-1}$	$I_{\text{rel}}$	$\tilde{\nu}$ / $\text{cm}^{-1}$	$I_{\text{rel}}$	$\tilde{\nu}$ / $\text{cm}^{-1}$	$I_{\text{rel}}$	$\tilde{\nu}$ / $\text{cm}^{-1}$	$I_{\text{rel}}$	
200	0.020							$7a^5, 9b^5, 10b^5, 15^5$
234	0.015							$7a^5, 9b^5, 15^5$
278	0.042							$7a^5, 9b^5, 10b^5$
322	0.010							$7a^5, 9b^5$
346	0.008							$7a^5, 9b^5$
366	0.005					362	0.039	$7a^5, 20a^5$
391	0.018							$7a^5, 16a^5, 20a^5$
402	0.009							$7a^5, 16a^5, 20a^5$
410	0.006							$7a^5, 16a^5, 16b^5, 20a^5$
428	0.006					427	0.127	$16b^5, 20a^5$
450	0.004							$16a^6, 16b^5, 20a^5$
497	0.008							$16b^5, 20a^5$
512	0.020							$16b^5, 20a^5$
						523	0.088	$16b^5, 20a^5$
539	0.006							$16b^5, 20a^5$
550	0.005					550	0.050	$16b^5, 20a^5$
						588	0.062	
614	0.012					615	0.028	$6b^5$
626	0.013							$6b^5$
633	0.007					633	0.016	$6b^5, 15^6$
656	0.010					650	0.039	$6a^5, 6b^5$
709	0.012							$4^5, 6a^5$
722	0.006					725	0.043	$4^5, 6a^5, 11^5$
737	0.005					747	0.044	$6a^5, 11^5$
771	0.005					769	0.072	$6a^5, 11^{5,6}$
783	0.011							$6a^5, 11^5$
792	0.004							$6a^5, 10a^5, 11^5, 17b^5$
810	0.014					810	0.080	$6a^5, 10a^5, 11^5, 17b^5$
837	0.002					834	0.076	$10a^5, 11^5, 17b^5$
						867	0.081	$17b^5$
894	0.024							$17b^5$
921	0.001	923	0.148			910	0.076	$5^5, 12^6, 17b^5$
950	0.008							$5^5, 17a^5$
						968	0.079	$5^5, 17a^5$
986	0.134	983	0.123					$5^{5,6}, 12^5, 17a^5$
998	0.021	1002	0.234	1000	0.140	1000	0.140	$\nu(\text{CC})^4, 5^5, 12^{5,6}, 18a^5$
1020	0.002					1019	0.023	$18a^5$
1035	< 0.001			1036	0.066	1039	0.011	$1^5$
1065	< 0.001							$1^5, 12^5, 18b^5$
1079	< 0.001							$1^5, 12^5, 14^6, 18b^5$
1109	0.007							$18b^5$
1145	1.000	1141	1.000	1145	1.000	1139	1.000	$\nu(\text{CN})^{1,2,3,4}, 9a^6$
1185	0.354	1185	0.267	1184	0.319	1182	0.327	$\nu(\text{CN})^{2,4}, 8a^6, 9a^5$
1243	0.006	1250	0.109					$3^5, 14^5$
1308	0.099			1308	0.098	1307	0.075	$3^{5,6}, 14^5$
1324	0.001							$14^5$
1347	< 0.001							$14^5$
						1365	0.135	
1381	0.013							$19b^5$
1415	0.515	1415	0.468	1416	0.500	1413	0.535	$\nu(\text{NN})^4, 19b^5$
1442	0.640	1441	0.390	1443	0.648	1442	0.390	$\nu(\text{CC})^4, 18b^6, 19b^5$
1466	0.371	1465	0.314	1465	0.356	1464	0.332	$\nu(\text{CC})^4, 18b^6, 19a^5, 19b^5$
1480	0.143			1479	0.141	1480	0.099	$19a^5$
						1526	0.029	$19a^5$
1591	0.185			1591	0.118	1588	0.173	$\nu(\text{CC})^{1,4}, 8a^5, 8b^5, 9a^6$
1604	0.190	1598	0.213	1605	0.131			$\nu(\text{CC})^{2,3,4}, 8a^5, 8b^5, 9a^6$
1801	0.002			1636	0.035			
1839	0.001							
1849	0.001							
2064	0.003							
2290	0.009							
2329	0.007							
2368	0.004							
2455	0.005							
2560	0.010							$\nu(\text{SH})^2$
2588	0.009							$\nu(\text{SH})^2$
2610	0.013							$\nu(\text{SH})^2$
2622	0.009							
2626	0.009							
2645	0.007							
2731	0.008							
2744	0.009							
2764	0.007							
2815	0.006							
2865	0.037							
2899	0.049							
2915	0.073							

bulk, 1064.0 nm		SERS, 1064.0 nm		bulk, 647.1 nm		SERS, 647.1 nm		Zuordnung
$\tilde{\nu}$ / $\text{cm}^{-1}$	$I_{\text{rel}}$	$\tilde{\nu}$ / $\text{cm}^{-1}$	$I_{\text{rel}}$	$\tilde{\nu}$ / $\text{cm}^{-1}$	$I_{\text{rel}}$	$\tilde{\nu}$ / $\text{cm}^{-1}$	$I_{\text{rel}}$	
2940	0.037							
2962	0.027							
3010	0.012							
3021	0.013							$7b^5$
3047	0.098							$7b^5, 13^5, 20b^5$
3067	0.081							$2^5, 7b^5, 13^5, 20a^6, 20b^5$
3076	0.091							$2^5, 13^5, 20a^5, 20b^5$
3175	0.002							$2^{5,6}, 13^5, 20a^5, 20b^5$

Tab. 51: Zuordnung der Spektrallinien im Raman-Spektrum von kristallinem **5** ( $\lambda_{\text{ex}} = 1064.0$  nm), im Gap-Mode-SERS-Spektrum einer **5**-Monoschicht auf einem Arrandee, im Raman-Spektrum von **5** in einem KBr-Preßling ( $\lambda_{\text{ex}} = 647.1$  nm) sowie im Gap-Mode-SERS-Spektrum einer **5**-Monoschicht auf einem Arrandee (<sup>1</sup> [118], <sup>2</sup> [128], <sup>3</sup> [145], <sup>4</sup> [148], <sup>5</sup> [230], <sup>6</sup> Gaussian trans-Azobenzol).

bulk, 1064.0 nm		SERS, 1064.0 nm		bulk, 647.1 nm		SERS, 647.1 nm		SERS, 632.8 nm		Zuordnung
$\tilde{\nu}$ / $\text{cm}^{-1}$	$I_{\text{rel}}$	$\tilde{\nu}$ / $\text{cm}^{-1}$	$I_{\text{rel}}$	$\tilde{\nu}$ / $\text{cm}^{-1}$	$I_{\text{rel}}$	$\tilde{\nu}$ / $\text{cm}^{-1}$	$I_{\text{rel}}$	$\tilde{\nu}$ / $\text{cm}^{-1}$	$I_{\text{rel}}$	
348	0.013									9b <sup>5</sup>
363	0.013									20a <sup>5</sup>
427	0.008									16b <sup>5</sup> , 20a <sup>5</sup>
438	0.008									16b <sup>5</sup> , 20a <sup>5</sup>
510	0.015									16b <sup>5</sup> , 20a <sup>5</sup>
544	0.007									16b <sup>5</sup> , 20a <sup>5</sup>
565	0.004									
632	0.029					631	0.043	632	0.031	6b <sup>5</sup> , 15? <sup>6</sup>
715	0.010									4 <sup>5</sup> , 6a <sup>5</sup>
742	0.006									6a <sup>5</sup>
758	0.004							761	0.043	6a <sup>5</sup>
774	0.007									6a <sup>5</sup> , 11? <sup>6</sup>
784	0.007									6a <sup>5</sup>
811	0.021					813	0.035	813	0.055	6a <sup>5</sup> , 10a <sup>5</sup> , 17b <sup>5</sup>
832	0.012					837	0.036	835	0.065	10a <sup>5</sup> , 17b <sup>5</sup>
862	0.006									17b <sup>5</sup>
885	0.006									17b <sup>5</sup>
895	0.009									
922	0.018					919	0.024	910	0.092	5 <sup>5</sup>
								924	0.121	5 <sup>5</sup> , 12 <sup>6</sup>
						1001	0.021	974	0.088	5 <sup>5</sup> , 10b + 17a? <sup>6</sup> , 17a <sup>5</sup>
1014	0.013									$\nu(\text{CC})^4$ , 12 <sup>6</sup> , 18a <sup>5</sup>
										18a <sup>5</sup>
								1029	0.095	19a <sup>6</sup>
1104	0.035					1103	0.047	1107	0.110	1 <sup>5</sup> , 12 <sup>5</sup> , 18b <sup>5</sup>
1141	1.000			1145	1.000	1141	1.000	1143	1.000	$\nu(\text{CN})^{1,2,3,4}$ , 9a <sup>6</sup>
1187	0.349			1188	0.567	1186	0.303	1191	0.336	$\nu(\text{CN})^{2,4}$ , 8a <sup>6</sup> , 9a <sup>5</sup>
1251	0.026							1248	0.115	14 <sup>5</sup>
								1264	0.119	3 <sup>5</sup> , 14 <sup>5</sup>
1310	0.092					1308	0.084	1307	0.173	3 <sup>5,6</sup> , 14 <sup>5</sup>
						1352	0.044			
								1372	0.158	19b <sup>5</sup>
1411	0.675			1411	1.229	1409	0.491	1410	0.503	$\nu(\text{NN})^3$ , 19b <sup>5</sup>
1455	1.105			1459	1.666	1455	0.743	1456	0.605	$\nu(\text{CC})^1$ , $\nu(\text{NN})$ + $\beta(\text{CH})^2$ , $\delta(\text{CH})^3$ , 18b? <sup>6</sup> , 19a <sup>5</sup> , 19b <sup>5</sup>
								1490	0.078	19a <sup>5</sup>
1499	0.038					1495	0.019	1504	0.075	3, 18a? <sup>6</sup> , 19a <sup>5</sup>
								1532	0.102	19a <sup>5</sup>
1584	0.049									8a <sup>5</sup> , 8b <sup>5</sup> , 9b <sup>6</sup>
1602	0.392			1602	0.458	1600	0.200	1602	0.178	$\nu(\text{CC})^{2,3}$ , 8a <sup>5</sup> , 8b <sup>5</sup> , 9a <sup>6</sup>
2062	0.006									
2283	0.011									
2327	0.007									
2375	0.004									
2450	0.005									
2495	0.005									
2501	0.005									
2553	0.010									$\nu(\text{SH})^2$
2594	0.014									$\nu(\text{SH})^2$
2612	0.010									
2644	0.008									
2742	0.008									
2816	0.008									
2855	0.045									
2875	0.048									
2910	0.074									
2929	0.059									
2959	0.027									
2987	0.012									
3029	0.013									7b <sup>5</sup> , 20b <sup>5</sup> , 13 <sup>6</sup>
3070	0.050									2 <sup>5,6</sup> , 13 <sup>5</sup> , 20b <sup>5</sup>
3097	0.008									20b <sup>5</sup>

Tab. 52: Zuordnung der Spektrallinien im Raman-Spektrum von kristallinem **6** ( $\lambda_{\text{ex}} = 1064.0$  nm), im Gap-Mode-SERS-Spektrum einer **6**-Monoschicht auf einem Arrandee, im Raman-Spektrum von **6** in einem KBr-Preßling ( $\lambda_{\text{ex}} = 647.1$  nm), im Gap-Mode-SERS-Spektrum einer **6**-Monoschicht auf einem Arrandee sowie im Gap-Mode-SERS-Spektrum einer **6**-Monoschicht auf einem Arrandee ( $\lambda_{\text{ex}} = 632.8$  nm) (<sup>1</sup> [118], <sup>2</sup> [128], <sup>3</sup> [145], <sup>4</sup> [148], <sup>5</sup> [230], <sup>6</sup> Gaussian trans-Azobenzol).

$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$I_{\text{rel}}$	Zuordnung
379	0.685	$16a^5, 20a^5$
420	0.918	$16a^5, 16b^5, 20a^5$
448	0.780	$16a^6, 16b^5, 20a^5$
500	0.901	$16b^{5,6}, 20a^5$
553	1.244	$16b^5, 20a^5$
600	0.838	
642	0.822	$6b^5, 7b^7$
707	0.795	$4^5, 4+11^7, 6a^5$
745	0.778	$6a^5$
809	0.720	$6a^5, 10a^5, 17b^5$
840	0.706	$10a^5, 17b^5$
864	0.686	$10a+17b^7, 17b^5$
961	0.611	$5^5, 17a^5$
1028	0.640	$19a^{6,7}$
1070	0.641	$1^5, 12^5$
1142	1.000	$\nu(\text{CN})^{2,3,4}, 9a^6$
1163	1.299	$9a^5, 14^{6,7}$
1239	0.988	$14^5$
1317	0.949	$14^5, 15^7$
1364	1.163	
1409	1.106	$\nu(\text{NN})^3, 19b^5$
1455	1.485	$\nu(\text{CC})^1, \nu(\text{NN}) + \beta(\text{CH})^2,$ $\delta(\text{CH})^3, 19b^5$
1496	1.591	$19a^5$
1596	1.293	$\nu(\text{CC})^{1,4}, 8a^5, 8b^5, 9a^{6,7}$

Tab. 53: Zuordnung der Spektrallinien im Gap-Mode-SERS-Spektrum einer **6**-Monoschicht auf einem Arrandee ( $\lambda_{\text{ex}} = 632.8$  nm). Die Monoschicht wurde in einer **6**-Lösung präpariert, die vor und während des Einlegens des Substrats mit UV-Licht (365 nm) bestrahlt wurde (<sup>1</sup> [118], <sup>2</sup> [128], <sup>3</sup> [145], <sup>4</sup> [148], <sup>5</sup> [230], <sup>6</sup> Gaussian trans-Azobenzol, <sup>7</sup> Gaussian cis-Azobenzol).

$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Zuordnung
1142	$\nu(\text{CN})^{2,3,4}, 9a^6$
1190	$\nu(\text{CN})^2, 9a^5$
1411	$19b^5$
1458	$\nu(\text{CC})^1, \nu(\text{NN}) + \beta(\text{CH})^2,$ $18b^{7,6}, 19a^5, 19b^5$
1604	$\nu(\text{CC})^{2,3}, 8a^5, 8b^5$
1375	$19b^5$
1405	$\nu(\text{NN}) + \beta(\text{CH})^2, \nu(\text{NN})^3,$ $19b^5$

Tab. 54: Zuordnung der Spektrallinien im Gap-Mode-SERS-Spektrum einer gemischten Monoschicht von **6** und *n*-Butanthiol (0.8 : 0.2 mM) auf einem Au-Film auf Glas (<sup>1</sup> [118], <sup>2</sup> [128], <sup>3</sup> [145], <sup>4</sup> [148], <sup>5</sup> [230], <sup>6</sup> Gaussian trans-Azobenzol).



bulk, 1064.0 nm		SERS, 1064.0 nm		bulk, 647.1 nm		SERS, 647.1 nm		Zuordnung
$\tilde{\nu}$ / $\text{cm}^{-1}$	$I_{\text{rel}}$	$\tilde{\nu}$ / $\text{cm}^{-1}$	$I_{\text{rel}}$	$\tilde{\nu}$ / $\text{cm}^{-1}$	$I_{\text{rel}}$	$\tilde{\nu}$ / $\text{cm}^{-1}$	$I_{\text{rel}}$	
200	0.015							$7a^5, 9b^5, 10b^5, 15^5$
222	0.012							$7a^5, 9b^5, 15^5$
251	0.009							$7a^5, 9b^5, 10b^5$
277	0.017							$7a^5, 9b^5, 10b^5$
298	0.010					306	0.105	$7a^5, 9b^5, 10b^5, ?^6$
321	0.008							$7a^5, 9b^5$
388	0.009							$7a^5, 16a^5, 20a^5$
411	0.004							$7a^5, 16a^5, 16b^5, 20a^5$
433	0.005					441	0.116	$16a^6, 16b^5, 20a^5$
456	0.003							$16b^5, 20a^5$
486	0.007							$16b^5, 20a^5$
508	0.011					499	0.047	$16b^{5,6}, 20a^5$
529	0.003							$16b^5, 20a^5$
548	0.017					552	0.073	$16b^5, 20a^5$
						577	0.065	
614	0.025			613	0.049	614	0.043	$6b^5$
635	0.011							$6b^5, 15?^6$
657	0.006					651	0.061	$6a^5, 6b^5$
668	0.002							$6a^5$
689	0.002					689	0.074	$4^5, 6a^{5,6}$
702	0.006							$4^5, 4 + 11^6, 6a^5$
720	0.008					721	0.034	$4^5, 6a^5, 11^5$
740	0.004							$6a^5, 11^5$
751	0.003							$6a^5, 11^5$
770	0.003					776	0.038	$6a^5, 11^{5,6}$
791	0.007							$6a^5, 10a^5, 11^5, 17b^5$
838	0.008					838	0.053	$10a^5, 17b^5$
920	0.014							$5^5, 17b^5$
929	0.008					927	0.083	$5^5, 17b^5, 10a + 10b?^6, 12^6, 17a^5$
973	0.003							$5^5, 10b + 17a?^6, 17a^5$
1000	0.117			999	0.108	1000	0.242	$\nu(\text{CC})^4, 5^5, 12^{5,6}, 18a^5$
1021	0.014					1019	0.036	$18a^5, 19a^6$
1056	0.009							$1^5, 12^5$
1067	0.006	1063	0.253					$1^5, 12^5, 18b^5$
1097	0.024							$1^5, 12^5, 18b^5$
1142	1.000	1139	1.000	1141	1.000	1139	1.000	$\nu(\text{CN})^{1,2,3,4}, 9a^6$
1188	0.348	1187	0.208	1187	0.287	1184	0.337	$\nu(\text{CN})^{2,4}, 8a^6, 9a^5$
1236	0.035					1232	0.031	$14^5$
						1257	0.048	$3^5, 14^5$
1307	0.129			1308	0.105	1307	0.077	$3^{5,6}, 14^5$
1327	0.010							$14^5, 15^6$
1341	0.007							$14^5$
1360	0.012					1366	0.052	$19b^5$
1390	0.032							$19b^5$
1415	0.940	1416	0.537	1415	0.760	1416	0.451	$\nu(\text{NN})^4, 19b^5$
1442	0.583	1444	0.428	1442	0.435	1442	0.381	$\nu(\text{CC})^4, 18b^6, 19b^5$
1465	0.524	1463	0.463	1464	0.367	1464	0.261	$\nu(\text{CC})^{1,4}, 18b?^6, 19a^5, 19b^5$
1480	0.092							$19a^5$
						1525	0.034	$19a^5$
		1554	0.404					$8b^5$
1586	0.156			1585	0.101			$8a^5, 8b^5, 9b^6$
1592	0.162					1590	0.179	$\nu(\text{CC})^{1,4}, 8a^5, 8b^5, 9a^6$
1603	0.177			1600	0.119			$\nu(\text{CC})^{2,3}, 8a^5, 8b^5, 9a^6$
1711	0.003							
1759	0.003							$\nu(\text{SH})^2$
1797	0.003							$\nu(\text{SH})^2$
1843	0.002							$\nu(\text{SH})^2$
2060	< 0.001							$\nu(\text{SH})^2$
2069	< 0.001							
2275	0.002							
2280	0.004							
2293	< 0.001							
2328	0.002							
2370	< 0.001							
2375	< 0.001							
2445	0.001							
2553	0.007							
2564	0.004							
2580	0.007							
2603	0.010							
2626	0.005							
2651	0.005							
2680	0.003							
2725	0.006							
2764	0.005							
2805	0.004							
2851	0.026							

bulk, 1064.0 nm		SERS, 1064.0 nm		bulk, 647.1 nm		SERS, 647.1 nm		Zuordnung
$\tilde{\nu}$ / $\text{cm}^{-1}$	$I_{\text{rel}}$	$\tilde{\nu}$ / $\text{cm}^{-1}$	$I_{\text{rel}}$	$\tilde{\nu}$ / $\text{cm}^{-1}$	$I_{\text{rel}}$	$\tilde{\nu}$ / $\text{cm}^{-1}$	$I_{\text{rel}}$	
2863	0.029							
2897	0.062							
2914	0.034							
2922	0.032							
2939	0.015							
2958	0.008							
2963	0.008							
2999	0.006							$7b^5$
3067	0.065	3066	0.395					$2^5, 13^5, 20a^5, 20b^5$
3164	0.001							

Tab. 55: Zuordnung der Spektrallinien im Raman-Spektrum von kristallinem **7** ( $\lambda_{\text{ex}} = 1064.0$  nm), im Gap-Mode-SERS-Spektrum einer **7**-Monoschicht auf einem Arrandee, im Raman-Spektrum von **7** in einem KBr-Preßling ( $\lambda_{\text{ex}} = 647.1$  nm) sowie im Gap-Mode-SERS-Spektrum einer **7**-Monoschicht auf einem Arrandee (<sup>1</sup> [118], <sup>2</sup> [128], <sup>3</sup> [145], <sup>4</sup> [148], <sup>5</sup> [230], <sup>6</sup> Gaussian trans-Azobenzol).

bulk, 1064.0 nm		SERS, 1064.0 nm		bulk, 647.1 nm		SERS, 647.1 nm		Zuordnung
$\tilde{\nu}$ / $\text{cm}^{-1}$	$I_{\text{rel}}$	$\tilde{\nu}$ / $\text{cm}^{-1}$	$I_{\text{rel}}$	$\tilde{\nu}$ / $\text{cm}^{-1}$	$I_{\text{rel}}$	$\tilde{\nu}$ / $\text{cm}^{-1}$	$I_{\text{rel}}$	
221	0.033							$7a^5, 15^5$
329	0.011							$7a^5, 9b^5$
346	0.017							$9b^5$
366	0.012							$20a^5$
400	0.007							$16a^5, 20a^5$
433	0.010					421	0.058	$16a^5, 16b^5, 20a^5$
451	0.007							$16b^5, 20a^5$
471	0.013							$16b^5, 20a^5$
485	0.008							$16b^5, 20a^5$
501	0.017					507	0.053	$16b^{5,6}, 20a^5$
						529	0.091	$16b^5, 20a^5$
								$16b^5, 20a^5$
542	0.006							
558	0.002							
564	0.002					570	0.101	
630	0.030					634	0.103	$6b^5, 15^{?6}$
639	0.011							$6b^5, 15^{?6}$
658	0.004							
691	0.001							$4^5, 6a^{5,6}$
716	0.007					709	0.051	$4^5, 6a^5$
740	0.006							$6a^5$
771	0.003							$6a^5, 11^{?6}$
810	0.029					811	0.152	$6a^5, 10a^5, 17b^5$
833	0.007							$10a^5, 17b^5$
848	0.005					841	0.177	$10a^{5,6}, 17b^5$
862	0.005							$17b^5$
868	0.005							$17b^5$
889	0.006							$17b^5$
923	0.018					923	0.179	$5^5, 12^6$
943	0.004					948	0.069	$5^5, 17a^5$
968	0.003							$5^5, 17a^5$
1012	0.013					1004	0.042	$\nu(\text{CC})^4, 12^6, 18a^5$
1060	0.011							$1^5, 12^5$
1098	0.030							$1^5, 12^5, 18b^5$
1107	0.029					1113	0.132	$18b^5$
1145	1.000			1145	1.000	1142	1.000	$\nu(\text{CN})^{2,3,4}, 9a^6$
1188	0.314			1188	0.297	1188	0.325	$\nu(\text{CN})^{2,4}, 8a^6, 9a^5$
1245	0.023					1252	0.060	$14^5$
1308	0.079			1307	0.077	1321	0.157	$3^{5,6}, 14^5$
1369	0.022					1369	0.094	$19b^5$
1410	0.627			1411	0.545	1411	0.424	$\nu(\text{NN})^3, 19b^5$
1456	1.070			1455	0.863	1457	0.479	$\nu(\text{CC})^1, \nu(\text{NN}) + \beta(\text{CH})^2, \delta(\text{CH})^3, 19a^5, 19b^5$
1498	0.030							$19a^5$
1585	0.062							$8a^5, 8b^5, 9b^6$
1603	0.377			1602	0.210	1599	0.312	$\nu(\text{CC})^{2,3}, 8a^5, 8b^5, 9a^6$
2063	0.001							
2289	0.007							
2331	0.004							
2374	< 0.001							
2452	0.001							
2553	0.009							$\nu(\text{SH})^2$
2600	0.015							$\nu(\text{SH})^2$
2644	0.008							
2731	0.011							
2772	0.008							
2850	0.100							
2857	0.099							
2875	0.108							
2892	0.143							
2908	0.115							
2914	0.115							
2957	0.045							
2989	0.016							
3026	0.014							$7b^5, 20b^5$
3059	0.056							$2^{5,6}, 13^5, 20b^5$
3073	0.073							$2^{5,6}, 13^5, 20b^5$
3094	0.008							$13^5, 20b^5$

Tab. 56: Zuordnung der Spektrallinien im Raman-Spektrum von kristallinem **8** ( $\lambda_{\text{ex}} = 1064.0$  nm), im Gap-Mode-SERS-Spektrum einer **8**-Monoschicht auf einem Arrandee, im Raman-Spektrum von **8** in einem KBr-Preßling ( $\lambda_{\text{ex}} = 647.1$  nm) sowie im Gap-Mode-SERS-Spektrum einer **8**-Monoschicht auf einem Arrandee (<sup>1</sup> [118], <sup>2</sup> [128], <sup>3</sup> [145], <sup>4</sup> [148], <sup>5</sup> [230], <sup>6</sup> Gaussian trans-Azobenzol).

bulk, 1064.0 nm		SERS, 1064.0 nm		bulk, 647.1 nm		SERS, 647.1 nm		Zuordnung
$\tilde{\nu}$ / $\text{cm}^{-1}$	$I_{\text{rel}}$	$\tilde{\nu}$ / $\text{cm}^{-1}$	$I_{\text{rel}}$	$\tilde{\nu}$ / $\text{cm}^{-1}$	$I_{\text{rel}}$	$\tilde{\nu}$ / $\text{cm}^{-1}$	$I_{\text{rel}}$	
213	0.067							$2^1, 10a^1, 10b^1, 15^1$
228	0.117							$2^1, 15^1$
273	0.157					262	0.863	$2^1, 15^1$
355	1.174							$2^1, 7a^1, 7b^1$
377	0.167					376	0.271	$2^1, 7a^1, 7b^1$
383	0.179							$2^1, 7a^1, 7b^1$
						403	0.452	$7a^1, 7b^1$
436	0.144							$16a^1, 16b^1$
453	0.143							
476	3.653					484	0.836	
495	1.000					495	1.000	
560	0.019							
564	0.032							
598	0.168							
617	< 0.001							
						631	0.416	
655	0.247							
729	0.032							$6a^1, 6b^1$
762	0.325							$6a^1, 6b^1$
784	0.078					777	0.631	$6a^1, 6b^1$
807	< 0.001							$6a^1, 6b^1$
823	< 0.001							$6a^1, 6b^1$
855	0.102					845	0.517	$5^1$
883	0.096					885	0.741	$5^1, 17a^1, 17b^1$
902	0.292							$5^1, 17a^1, 17b^1$
920	0.038							
937	0.114					934	0.496	
946	0.106							
967	0.008							
974	< 0.001							
1000	< 0.001							$12^1$
1021	< 0.001							
1038	0.056							
1071	< 0.001							$18a^1, 18b^1$
1109	0.771					1111	0.546	$1^1, 18a^1, 18b^1$
1150	0.056							$1^1$
1177	0.126							
1189	< 0.001							
1209	0.031							$14^1$
1228	0.455							$14^1$
1241	0.314							$14^1$
1256	0.130							$14^1$
1277	0.089							$3^1, 14^1$
1294	0.232							$3^1, 14^1$
1333	0.894							
1352	0.233							
1370	0.438							
1387	0.120							
1403	0.256							$19a^1, 19b^1$
1426	0.012							$19a^1, 19b^1$
1441	0.137							$19a^1, 19b^1$
1455	0.741							$19a^1, 19b^1$
1467	0.464							$19a^1, 19b^1$
1496	0.412							
1517	0.470					1512	0.552	
1533	1.163							
1578	0.030							$8a^1, 8b^1$
1593	0.120							$8a^1, 8b^1$
1605	0.096					1609	0.468	$8a^1, 8b^1$
1615	0.226							$8a^1, 8b^1$
1645	0.018							
2661	0.153							
2742	0.133							
2877	1.069							
2918	1.023							
2939	2.111							
2963	0.858							
3005	0.389							$20a^1, 20b^1$
3037	0.624							$20a^1, 20b^1$
3058	0.801							$20a^1, 20b^1$
3063	0.774							$20a^1, 20b^1$
3104	0.675							$20a^1, 20b^1$
3112	0.579							$20a^1, 20b^1$
3131	0.398							
3171	0.018							

Tab. 57: Zuordnung der Spektrallinien im Raman-Spektrum von kristallinem **9** ( $\lambda_{\text{ex}} = 1064.0$  nm), im Gap-Mode-SERS-Spektrum einer **9**-Monoschicht auf einem Arrandee, im Raman-Spektrum von **9** in einem KBr-Preßling ( $\lambda_{\text{ex}} = 647.1$  nm) sowie im Gap-Mode-SERS-Spektrum einer **9**-Monoschicht auf einem Arrandee (<sup>1</sup> [230]).

Tab. 58: Zuordnung der Spektrallinien im Raman-Spektrum von kristallinem **10** ( $\lambda_{\text{ex}} = 1064.0$  nm), im Gap-Mode-SERS-Spektrum einer **10**-Monoschicht auf einem Arrandee, im Raman-Spektrum von **10** in einem KBr-Preßling ( $\lambda_{\text{ex}} = 647.1$  nm), im Gap-Mode-SERS-Spektrum einer **10**-Monoschicht auf einem Arrandee sowie im Gap-Mode-SERS-Spektrum einer **10**-Monoschicht auf einem Arrandee ( $\lambda_{\text{ex}} = 632.8$  nm) (<sup>1</sup> [230]).

bulk, 1064.0 nm		SERS, 1064.0 nm		bulk, 647.1 nm		SERS, 647.1 nm		SERS, 638.2 nm		Zuordnung
$\tilde{\nu}$ / $\text{cm}^{-1}$	$I_{\text{rel}}$	$\tilde{\nu}$ / $\text{cm}^{-1}$	$I_{\text{rel}}$	$\tilde{\nu}$ / $\text{cm}^{-1}$	$I_{\text{rel}}$	$\tilde{\nu}$ / $\text{cm}^{-1}$	$I_{\text{rel}}$	$\tilde{\nu}$ / $\text{cm}^{-1}$	$I_{\text{rel}}$	
252	0.586					262	2.894			$2^1, 9b^1, 7a^1, 15^1$
275	0.216									$2^1, 7a^1, 9b^1, 15^1$
282	0.145									$2^1, 7a^1, 9b^1, 15^1$
318	0.171									$2^1, 7a^1, 7b^1$
329	0.366									$2^1, 7a^1, 7b^1$
359	0.142									$2^1, 7a^1, 7b^1$
						376	0.816	374	0.763	$2^1, 7a^1, 7b^1$
449	1.877									$16a^1, 16b^1$
						494	2.378	493	1.846	$16b^1$
511	0.098									$16b^1$
524	0.064									$16b^1$
538	0.519									$16b^1$
								552	0.267	$16b^1$
571	0.738									$6b^1$
611	0.434									$6b^1$
623	0.419					631	0.793	632	0.947	$4^1, 6a^1$
659	0.079					666	0.324			$4^1, 6a^1, 6b^1$
706	0.201									$6a^1, 6b^1, 11^1$
725	0.081									$6a^1, 6b^1, 11^1$
741	0.197					735	0.771			$6a^1, 6b^1, 11^1$
757	0.268					764	1.105	761	1.160	$6a^1, 6b^1, 11^1$
772	0.275					782	1.058			$6a^1, 6b^1, 11^1$
801	0.231									$6a^1, 6b^1, 11^1$
835	0.133									$10a^1$
844	0.121					850	1.021	851	0.823	$5^1, 10a^1$
868	0.131									$5^1, 17a^1, 17b^1$
878	0.093					880	0.701			$5^1, 17a^1, 17b^1$
891	0.321									$5^1, 17a^1, 17b^1$
919	0.070									$17b^1$
						935	0.595			$17b^1$
948	0.205									$17a^1$
983	1.346									$5^1, 17a^1$
1002	1.000					1001	1.000	999	1.000	$5^1, 12^1$
1026	0.120									$18a^1$
1088	0.986									$1^1, 18a^1, 18b^1$
1102	0.752					1104	1.009	1106	1.576	$1^1, 18a^1, 18b^1$
1112	0.436									$1^1, 18a^1, 18b^1$
1156	0.415									$15^1$
1177	1.488					1176	0.814	1175	1.148	$9a^1$
1202	0.302							1199	0.816	$14^1$
						1229	0.873	1220	1.021	$14^1$
										$14^1$
1235	1.017									$14^1$
1251	0.798					1244	1.035	1245	0.932	$3^1, 14^1$
1284	1.519									$3^1, 14^1$
1303	0.885							1295	0.830	$3^1, 14^1$
1311	1.023							1310	0.831	$14^1$
						1348	0.733	1359	1.036	$14^1$
1370	0.175					1370	0.717			
1400	0.454					1401	0.581			$19a^1, 19b^1$
						1438	0.515	1442	0.694	$19a^1, 19b^1$
1457	1.054									$19a^1, 19b^1$
1488	0.288							1482	0.698	$19a^1, 19b^1$
1507	0.212					1509	0.969	1509	0.915	$19a^1$
1580	0.892							1588	1.743	$8a^1, 8b^1$
1597	4.387					1598	1.339			$8a^1, 8b^1$
1618	4.701									$8a^1, 8b^1$
								1969	0.149	
								1998	0.154	
								2130	0.220	
2193	4.342							2205	0.286	
2217	1.122									
2550	0.094									
2619	0.113									
2631	0.130									
2727	0.168									
2869	1.619									
2899	0.994									
2929	2.040									
2971	1.721									
3031	0.529									$2^1, 7b^1, 13^1, 20a^1, 20b^1$
3041	0.695									$2^1, 7b^1, 13^1, 20a^1, 20b^1$
3068	1.672									$2^1, 13^1, 20a^1, 20b^1$
3091	1.012									$13^1, 20a^1, 20b^1$

bulk, 1064.0 nm		SERS, 1064.0 nm		bulk, 647.1 nm		SERS, 647.1 nm		Zuordnung
$\tilde{\nu}$ / $\text{cm}^{-1}$	$I_{\text{rel}}$	$\tilde{\nu}$ / $\text{cm}^{-1}$	$I_{\text{rel}}$	$\tilde{\nu}$ / $\text{cm}^{-1}$	$I_{\text{rel}}$	$\tilde{\nu}$ / $\text{cm}^{-1}$	$I_{\text{rel}}$	
266	0.009							$2^5, 7a^5, 9b^5, 10b^5, 15^5$
308	0.002							$2^5, 7a^5, 7b^5, 9b^5$
343	0.007							$2^5, 7a^5, 7b^5, 9b^5$
446	0.029							$16a^{5,6}, 16b^5, 20a^5$
496	0.004					487	0.071	$16b^5, 20a^5$
542	0.006							$16b^5, 20a^5$
555	0.003					552	0.046	$16b^5, 20a^5$
608	0.001							$6b^5$
616	0.012							$6b^5$
630	0.009							$6b^5$
645	0.001							$6b^5$
654	< 0.001					664	0.063	$4^5, 6a^5, 6b^5$
687	< 0.001							$4^5, 6a^{5,6}$
703	0.003							$4^5, 4 + 11^6, 6a^5, 6b^5$
726	0.008							$4^5, 6a^5, 6b^5, 11^5$
752	< 0.001							$6a^5, 6b^5, 11^5$
769	0.002					768	0.054	$6a^5, 6b^5, 11^{5,6}$
786	0.001							$6a^5, 6b^5, 10a^5, 11^5, 17b^5$
834	0.003					844	0.043	$5^5, 10a^5, 11^5, 17b^5$
883	0.002							$5^5, 17a^5, 17b^5$
901	0.002							$5^5, 17a^5, 17b^5$
921	0.007							$5^5, 17b^5$
928	0.007							$5^5, 10a + 10b^{?6}, 12^6, 17a^5, 17b^5$
950	0.002							$5^5, 17a^5$
990	0.041							$\nu(\text{CC})^1, 5^{5,6}, 12^5, 17a^5$
999	0.089					1002	0.094	$\nu(\text{CC})^4, 5^5, 12^{5,6}, 18a^5$
1021	0.005							$18a^5, 19a^6$
1032	0.002							$18a^5$
1076	0.011							$1^5, 12^5, 14^{?6}, 18a^5, 18b^5$
1091	0.021							$1^5, 12^5, 18a^5, 18b^5$
1100	0.030							$1^5, 12^5, 18a^5, 18b^5$
1118	0.041							$1^5, 18a^5, 18b^5$
1143	1.000	1141	1.000	1142	1.000	1140	1.000	$\nu(\text{CN})^{1,2,3,4}, 1^5, 9a^6$
1184	0.222	1185	0.162	1182	0.311	1191	0.131	$\nu(\text{CN})^{2,4}, 8a^6, 9a^5$
1230	0.031							$14^5$
1252	0.076							$3^5, 14^5$
1290	0.042							$3^5, 14^5$
1311	0.132	1306	0.362			1314	0.081	$3^{5,6}, 14^5$
1405	0.239	1397	0.388	1405	0.365	1403	0.275	$\nu(\text{NN}) + \beta(\text{CH})^2, \nu(\text{NN})^3, 19a^5, 19b^5$
1441	0.912	1440	0.609	1438	0.576	1433	0.435	$\nu(\text{NN})^1, \nu(\text{CC})^4, 18b^6, 19a^5, 19b^5$
1466	0.475			1466	0.394	1463	0.182	$\nu(\text{CC})^{1,4}, 18b^{?6}, 19a^5, 19b^5$
1484	0.098							$19a^5, 19b^5$
1494	0.117							$19a^5$
						1512	0.065	$3, 18a^{?6}, 19a^5$
						1527	0.054	$19a^5$
		1555	0.290					$8a^5, 8b^5$
1596	0.625	1594	0.500	1594	0.416	1593	0.266	$\nu(\text{CC})^{1,4}, 8a^5, 8b^5, 9a^6$
1610	0.139							$8a^5, 8b^5$
2199	0.491							
2243	0.060							
2580	0.013							
2736	0.007							
2870	0.037							
2883	0.028							
2930	0.060							
2964	0.026							
3040	0.025							$2^5, 7a^{?6}, 7b^{5,6}, 13^5, 20a^5, 20b^5$
3070	0.056							$2^{5,6}, 13^5, 20a^5, 20b^5$
3088	0.038							$2^5, 13^5, 20a^5, 20b^5$

Tab. 59: Zuordnung der Spektrallinien im Raman-Spektrum von kristallinem **11** ( $\lambda_{\text{ex}} = 1064.0$  nm), im Gap-Mode-SERS-Spektrum einer **11**-Monoschicht auf einem Arrandee, im Raman-Spektrum von **11** in einem KBr-Preßling ( $\lambda_{\text{ex}} = 647.1$  nm) sowie im Gap-Mode-SERS-Spektrum einer **11**-Monoschicht auf einem Arrandee (<sup>1</sup> [118], <sup>2</sup> [128], <sup>3</sup> [145], <sup>4</sup> [148], <sup>5</sup> [230], <sup>6</sup> Gaussian trans-Azobenzol).

bulk, 1064.0 nm		SERS, 1064.0 nm		bulk, 647.1 nm		SERS, 647.1 nm		Zuordnung
$\tilde{\nu}$ / $\text{cm}^{-1}$	$I_{\text{rel}}$	$\tilde{\nu}$ / $\text{cm}^{-1}$	$I_{\text{rel}}$	$\tilde{\nu}$ / $\text{cm}^{-1}$	$I_{\text{rel}}$	$\tilde{\nu}$ / $\text{cm}^{-1}$	$I_{\text{rel}}$	
238	0.006							$2^5, 7a^5, 10b^5, 15^5$
247	0.005							$2^5, 7a^5, 9b^5, 10b^5, 15^5$
276	0.006							$2^5, 7a^5, 9b^5, 10b^5, 15^5$
314	0.005							$2^5, 7a^5, 9b^5, 7b^5$
336	0.005							$2^5, 7a^5, 7b^5, 9b^5, 16b^7, ?^7$
						361	0.008	$2^5, 7a^5, 7b^5, 20a^5$
						406	0.023	$7a^5, 7b^5, 16a^5, 16b^5, 20a^5$
445	0.012							$16a^7, 16b^5, 20a^5$
452	0.012							$16a^5, 16b^5, 20a^5, \nu(\text{I}) (b_2)^6$
462	0.006							$16a^5, 16b^5, 20a^5$
						484	0.017	$16b^5, 20a^5$
557	0.004					557	0.024	
626	0.008	633	0.174			628	0.009	$6b^5, 15^7$
707	0.003							$4^5, 6a^5, 6b^5$
728	0.004					731	0.009	$\gamma(\text{CH}) (b_2)^6, 4^5, 6a^5, 6b^5$
						768	0.011	$6a^5, 6b^5$
						823	0.017	$6a^5, 6b^5, 10a^5, 17b^5$
921	0.007					922	0.040	$5^5$
992	0.018							$\nu(\text{CC})^1, \gamma(\text{CH}) (b_2)^6, 5^7, 12^5, 17a^5$
1005	0.009					1004	0.022	$\nu(\text{CC})^4, 12^5, 7, 18a^5$
1053	0.015			1055	0.020			$1^5$
1077	0.007	1072	0.440			1073	0.098	$\beta(\text{CH}) (b_1)^6, 1^5, 12^5, 14^7, 18a^5, 18b^5$
1092	0.016							$1^5, 12^5, 18a^5, 18b^5$
1100	0.030							$1^5, 12^5, 18a^5, 18b^5$
1141	1.000	1137	1.000	1141	1.000	1137	1.000	$\nu(\text{CN})^{1,2,3,4}, 1^5, 9a^7$
1185	0.146	1196	0.251	1185	0.128	1190	0.124	$\nu(\text{CN})^{2,4}, 8a^7, 9a^5, 14^5$
1230	0.017	1218	0.216					$14^5$
1253	0.045			1252	0.023			$14^5, \beta(\text{CH}) (b_1)^6$
1290	0.024							$3^5, 14^5$
1306	0.066	1308	0.212	1306	0.050	1305	0.090	$3^5, 7, 14^5$
1354	0.013							
1391	0.216	1392	0.378	1392	0.192	1392	0.303	$19b^5$
1405	0.122			1404	0.102			$\nu(\text{NN}) + \beta(\text{CH})^2, \nu(\text{NN})^3, 19a^5, 19b^5$
1448	0.716	1440	0.535	1448	0.582	1437	0.478	$\nu(\text{NN})^1, \delta(\text{CH})^3, \nu(\text{CC})^4, \nu(\text{CC}) (b_1)^6, 18b^7, 19a^5, 19b^5$
1475	0.106			1475	0.065	1471	0.045	$\nu(\text{CC})^4, \nu(\text{CC}) (a_1)^6, 19a^5, 19b^5$
1492	0.051			1491	0.032	1484	0.027	$19a^5, 19b^5$
1579	0.090	1582	0.401	1581	0.071			$8a^5, 8b^5, 9b^7$
1596	0.354			1596	0.212	1588	0.207	$\nu(\text{CC})^{1,4}, 8a^5, 8b^5, 9a^7$
2060	0.002							
2104	0.002							
2166	0.008							
2201	0.246			2201	0.074			
2245	0.029							
2280	0.012							
2327	0.002							
2349	< 0.001							
2444	0.002							
2531	0.004							
2587	0.013							
2614	0.003							
2630	0.004							
2662	< 0.001							
2733	0.004							
2868	0.018							
2880	0.012							
2928	0.024							
2964	0.011							
3032	0.008							$7b^5, 13^7, 20a^5, 20b^5$
3052	0.017							$\nu(\text{CH}) (a_1)^6, \nu(\text{CH}) (b_1)^6, 2^5, 7b^5, 13^5, 20a^5, 7, 20b^5$
3066	0.031							$\nu(\text{CH}) (a_1)^6, 2^5, 13^5, 20a^5, 20b^5$
3086	0.014							$2^5, 13^5, 20a^5, 20b^5$

Tab. 60: Zuordnung der Spektrallinien im Raman-Spektrum von kristallinem **12** ( $\lambda_{\text{ex}} = 1064.0$  nm), im Gap-Mode-SERS-Spektrum einer **12**-Monoschicht auf einem Arrandee, im Raman-Spektrum von **12** in einem KBr-Preßling ( $\lambda_{\text{ex}} = 647.1$  nm) sowie im Gap-Mode-SERS-Spektrum einer **12**-Monoschicht auf einem Arrandee (<sup>1</sup> [118], <sup>2</sup> [128], <sup>3</sup> [145], <sup>4</sup> [148], <sup>5</sup> [230], <sup>6</sup> [239], <sup>7</sup> Gaussian trans-Azobenzol).



trans-Azobenzol		cis-Azobenzol	
$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$I_{\text{rel}}$	$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$I_{\text{rel}}$
154	0.001	95	0.061
260	< 0.001	118	0.029
295	0.001	199	0.013
338	< 0.001	215	0.077
505	< 0.001	307	0.033
636	0.011	319	0.009
690	0.004	439	0.052
774	0.002	455	0.049
852	< 0.001	477	0.006
928	0.005	526	0.001
1000	0.136	564	0.002
1027	0.017	621	0.190
1080	0.009	642	0.032
1143	1.000	702	0.007
1159	0.033	710	0.004
1184	0.380	721	0.013
1307	0.112	766	0.039
1331	0.039	778	0.005
1440	0.682	789	0.019
1463	0.525	848	0.040
1509	1.540	863	0.090
1581	0.015	925	0.011
1596	0.205	970	0.009
3032	0.044	1000	0.386
3041	0.138	1031	0.162
3051	0.182	1084	0.014
3061	0.204	1128	1.000
3075	0.053	1149	0.159
		1160	0.054
		1178	0.060
		1296	0.004
		1303	0.011
		1324	0.038
		1437	0.014
		1443	0.021
		1469	0.220
		1552	2.088
		1569	0.105
		1576	0.053
		1587	0.367
		1595	0.082
		3034	0.291
		3041	0.850
		3051	0.622
		3059	1.496
		3065	0.894

Tab. 61: Spektrallinien in den mit Gaussian 03 [233] (B3LYP/6-31++G(d,p)) berechneten Spektren von trans- und cis-Azobenzol. Die Spektren wurden um  $0.937 \cdot \bar{\nu} + 50.173$  skaliert.

trans-1				cis-1			
$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$I_{\text{rel}}$	$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$I_{\text{rel}}$	$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$I_{\text{rel}}$	$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$I_{\text{rel}}$
67	0.001	1026	0.007	71	0.008	971	0.004
73	0.001	1032	0.003	77	0.003	985	0.005
77	0.001	1060	0.003	85	0.012	1000	0.132
97	< 0.001	1081	0.007	96	0.012	1019	0.005
107	< 0.001	1108	0.013	101	0.006	1030	0.049
112	0.001	1140	1.000	115	0.009	1057	0.010
119	< 0.001	1145	0.406	124	0.006	1084	0.016
139	< 0.001	1156	0.060	150	0.015	1113	0.028
174	< 0.001	1187	0.316	171	0.013	1128	1.000
186	0.001	1232	0.006	174	0.011	1142	0.091
206	< 0.001	1244	0.022	216	0.007	1154	0.154
232	< 0.001	1256	0.128	231	0.046	1177	0.025
265	< 0.001	1292	0.018	252	0.019	1183	0.041
296	< 0.001	1303	0.081	305	0.004	1245	0.095
314	< 0.001	1324	0.027	330	0.004	1258	0.257
331	< 0.001	1330	0.038	337	0.009	1296	0.007
357	< 0.001	1368	0.002	361	0.011	1299	0.008
395	0.001	1397	0.131	420	0.029	1307	0.037
438	0.001	1440	0.505	437	0.013	1322	0.015
455	0.001	1462	0.876	443	0.008	1368	0.004
505	< 0.001	1477	0.090	466	0.006	1397	0.009
528	< 0.001	1492	0.390	477	0.021	1438	0.074
559	0.001	1509	1.380	486	0.029	1450	0.017
578	< 0.001	1560	0.009	534	0.024	1468	0.115
603	0.001	1576	0.017	551	0.025	1474	0.103
639	0.006	1598	0.457	599	0.041	1498	0.066
658	0.003	1667	0.057	626	0.106	1554	1.528
705	0.001	2571	0.058	643	0.017	1571	0.101
715	0.001	2917	0.057	659	0.029	1587	0.559
752	0.010	2926	0.008	698	0.010	1596	0.522
768	0.018	2967	0.020	710	0.005	1667	0.249
775	0.003	2992	0.004	731	0.027	2567	0.349
787	< 0.001	3026	0.039	755	0.073	2916	0.361
833	0.001	3036	0.053	773	0.034	2974	0.121
844	0.003	3045	0.076	783	0.039	2993	0.022
850	0.002	3055	0.072	795	0.012	3031	0.149
861	0.004	3065	0.040	834	0.019	3036	0.265
877	0.001	3069	0.039	850	0.109	3045	0.317
930	0.003	3470	0.021	858	0.021	3053	0.478
972	0.001			888	0.031	3058	0.347
1000	0.069			925	0.006	3063	0.319
1014	0.005			957	0.006	3464	0.108

Tab. 62: Spektrallinien in den mit Gaussian 03 [233] (B3LYP/6-31++G(d,p)) berechneten Spektren von trans- und cis-1. Die Spektren wurden um  $0.934 \cdot \bar{\nu} + 52.343$  skaliert.

trans- <b>5</b>				cis- <b>5</b>			
$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$I_{\text{rel}}$	$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$I_{\text{rel}}$	$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$I_{\text{rel}}$	$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$I_{\text{rel}}$
83	0.001	1182	0.393	83	0.003	1005	0.014
101	< 0.001	1229	0.003	99	0.020	1026	0.051
113	< 0.001	1251	0.052	112	0.005	1034	0.016
121	< 0.001	1284	0.020	122	0.011	1046	0.015
143	< 0.001	1295	0.058	131	0.007	1078	0.026
153	< 0.001	1309	0.083	160	0.004	1121	1.000
178	< 0.001	1321	0.080	191	0.008	1145	0.173
197	0.001	1384	0.016	201	0.024	1152	0.028
229	< 0.001	1407	0.152	233	0.004	1171	0.021
260	< 0.001	1429	0.470	243	0.038	1176	0.029
271	< 0.001	1452	0.816	271	0.008	1229	0.005
283	0.001	1475	0.597	296	0.020	1248	0.060
324	0.001	1493	0.858	334	0.010	1284	0.036
366	< 0.001	1553	0.016	381	0.007	1304	0.094
413	< 0.001	1564	0.008	406	0.001	1312	0.025
426	< 0.001	1577	0.051	444	0.013	1318	0.037
451	< 0.001	1585	0.206	457	0.025	1384	0.015
464	< 0.001	2535	0.062	463	0.043	1403	0.009
505	< 0.001	2827	0.026	504	0.012	1426	0.011
530	< 0.001	2871	0.048	530	0.007	1441	0.031
550	0.001	2911	0.022	552	0.014	1452	0.043
579	0.004	2931	0.001	570	0.002	1456	0.130
642	0.005	2987	0.014	621	0.161	1464	0.023
663	0.002	2996	0.049	643	0.012	1477	0.214
674	0.002	3006	0.078	661	0.017	1529	2.328
707	< 0.001	3016	0.075	702	0.019	1557	0.054
736	0.001	3021	0.060	714	0.006	1572	0.244
746	0.008	3031	0.036	731	0.034	1586	0.193
786	0.001			751	0.011	2535	0.386
811	0.003			768	0.027	2825	0.159
853	0.010			776	0.035	2864	0.100
875	0.005			816	0.022	2871	0.310
929	0.003			837	0.051	2910	0.149
955	< 0.001			847	0.036	2931	0.009
997	0.065			871	0.029	2988	0.086
1024	0.006			874	0.031	2995	0.259
1034	0.003			878	0.028	3006	0.300
1046	0.003			919	0.008	3013	0.333
1077	0.009			944	0.004	3017	0.515
1106	0.006			963	0.007	3020	0.505
1135	1.000			982	0.004	3033	0.151
1147	0.044			996	0.116		

Tab. 63: Spektrallinien in den mit Gaussian 03 [233] (B3LYP/6-31++G(d,p)) berechneten Spektren von trans- und cis-**5**. Die Spektren wurden um  $0.918 \cdot \bar{\nu} + 65.727$  skaliert.

trans- <b>7</b>				cis- <b>7</b>			
$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$I_{\text{rel}}$	$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$I_{\text{rel}}$	$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$I_{\text{rel}}$	$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$I_{\text{rel}}$
81	0.002	1381	0.015	80	0.002	1043	0.020
88	0.001	1407	0.162	92	0.005	1048	0.016
107	0.001	1429	0.459	100	0.006	1055	0.013
125	< 0001	1440	0.045	113	0.016	1070	0.005
167	< 0001	1452	0.771	127	0.010	1079	0.012
174	< 0001	1474	0.561	141	0.012	1099	0.056
189	0.001	1492	0.857	146	0.004	1122	1.000
217	< 0001	1551	0.017	160	0.002	1147	0.166
262	< 0001	1564	0.007	186	0.001	1153	0.029
274	0.001	1578	0.051	193	0.006	1162	0.008
327	0.001	1585	0.206	206	0.019	1172	0.020
342	0.001	2521	0.059	215	0.006	1178	0.027
364	< 0001	2829	0.065	228	0.001	1201	0.004
429	< 0001	2846	0.032	250	0.026	1206	0.003
434	< 0001	2851	0.036	285	0.021	1237	0.006
468	< 0001	2856	0.023	309	0.009	1250	0.056
528	0.001	2861	0.015	346	0.013	1279	0.025
555	< 0001	2867	0.008	363	0.004	1283	0.058
584	0.005	2874	0.020	390	0.006	1293	0.012
645	0.005	2885	0.009	441	0.017	1305	0.107
666	0.002	2901	0.003	448	0.012	1313	0.030
678	0.001	2924	0.009	459	0.022	1323	0.016
709	< 0001	2984	0.014	473	0.005	1352	0.003
745	0.008	2993	0.046	498	0.031	1361	0.003
787	0.001	3003	0.081	522	0.003	1381	0.024
810	0.001	3012	0.069	537	0.006	1404	0.009
823	< 0001	3017	0.064	561	0.019	1427	0.013
855	0.011	3029	0.034	576	0.005	1440	0.087
863	0.003			624	0.167	1443	0.073
931	0.003			647	0.012	1457	0.134
956	< 0001			663	0.020	1477	0.241
998	0.067			705	0.012	1528	2.341
1024	0.006			719	0.004	1557	0.052
1036	0.004			736	0.024	1573	0.234
1046	0.003			745	0.050	1587	0.196
1054	0.001			769	0.020	2525	0.383
1069	0.002			778	0.021	2828	0.559
1077	0.005			818	0.021	2835	0.095
1096	0.014			838	0.044	2848	0.370
1107	0.007			851	0.032	2857	0.192
1135	1.000			863	0.017	2874	0.169
1147	0.059			875	0.039	2887	0.042
1182	0.370			913	0.001	2901	0.037
1214	0.003			922	0.008	2923	0.059
1229	0.002			944	0.005	2985	0.084
1253	0.046			965	0.007	2992	0.248
1282	0.018			969	0.005	3002	0.296
1295	0.051			992	0.025	3010	0.323
1313	0.108			998	0.114	3014	0.534
1321	0.051			1007	0.013	3016	0.519
1343	0.007			1029	0.051	3030	0.148
1359	0.002			1034	0.017		

Tab. 64: Spektrallinien in den mit Gaussian 03 [233] (B3LYP/6-31++G(d,p)) berechneten Spektren von trans- und cis-**7**. Die Spektren wurden um  $0.916 \cdot \bar{\nu} + 69.450$  skaliert.

## 13 Literatur

- [1] ULMAN, A.: *Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers*. Chem. Rev., 96(4):1533–1554, 1996.
- [2] SCHREIBER, F.: *Structure and Growth of Self-Assembling Monolayers*. Prog. Surf. Sci., 65:151–257, 2000.
- [3] FINKLEA, H. O.: *Self-assembled Monolayers on Electrodes*. In: MEYERS, R. A. (Herausgeber): *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, Seiten 1–26. John Wiley & Sons Ltd, Chichester.
- [4] LOVE, J. C., ESTROFF, L. A., KRIEBEL, J. K., NUZZO, R. G. und WHITE-SIDES, G. M.: *Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology*. Chem. Rev., 105(4):1103–1169, 2005.
- [5] HARTLEY, G. S.: *The cis-Form of Azobenzene and the Velocity of the Thermal cis-trans-Conversion of Azobenzene and Some Derivatives*. J. Chem. Soc., Seiten 633–642, 1938.
- [6] LAVIRON, E. und MUGNIER, Y.: *A Study of the Surface and Volume Electro-reduction of cis- and trans-Azobenzene in Protic Media*. J. Electroanal. Chem., 111:337–344, 1980.
- [7] TAMADA, K., AKIYAMA, H. und WEI, T. X.: *Photoisomerization Reaction of Unsymmetrical Azobenzene Disulfide Self-Assembled Monolayers Studied by Surface Plasmon Spectroscopy: Influences of Side Chain Length and Contacting Medium*. Langmuir, 18(13):5239–5246, 2002.
- [8] TAMADA, K., AKIYAMA, H., WEI, T.-X. und KIM, S.-A.: *Photoisomerization Reaction of Unsymmetrical Azobenzene Disulfide Self-Assembled Monolayers: Modification of Azobenzene Dyes to Improve Thermal Endurance for Photoreaction*. Langmuir, 19(6):2306–2312, 2003.
- [9] ZHANG, J., WHITESELL, J. K. und FOX, M. A.: *Photoreactivity of Self-assembled Monolayers of Azobenzene or Stilbene Derivatives Capped on Colloidal Gold Clusters*. Chem. Mater., 13(7):2323–2331, 2001.
- [10] JEOUNG, E. und ROTELLO, V. M.: *Photochemical Control of Molecular Recognition on Self-Assembled Monolayer-Protected Gold Clusters*. J. Supramol. Chem., 2:53–55, 2002.
- [11] MANNA, A., CHEN, P.-L., AKIYAMA, H., WEI, T.-X., TAMADA, K. und KNOLL, W.: *Optimized Photoisomerization on Gold Nanoparticles Capped by Unsymmetrical Azobenzene Disulfides*. Chem. Mater., 15(1):20–28, 2003.

- [12] WANG, Z., COOK, M. J., NYGARD, A.-M. und RUSSELL, D. A.: *Metal-Ion Chelation and Sensing Using a Self-Assembled Molecular Switch*. Langmuir, 19(9):3779–3784, 2003.
- [13] SORTINO, S., PETRALIA, S., CONOCI, S. und DI BELLA, S.: *Monitoring photoswitching of azobenzene-based self-assembled monolayers on ultrathin platinum films by UV/Vis spectroscopy in the transmission mode*. J. Mater. Chem., 14:811–813, 2004.
- [14] AHONEN, P., SCHIFFRIN, D. J., PAPROTNY, J. und KONTTURI, K.: *Optical switching of coupled plasmons of Ag-nanoparticles by photoisomerisation of an azobenzene ligand*. Phys. Chem. Chem. Phys., 9:651–658, 2006.
- [15] AHONEN, P., LAAKSONEN, T., SCHIFFRIN, D. J. und KONTTURI, K.: *Photoswitching electron transport properties of an azobenzene containing thiol-SAM*. Phys. Chem. Chem. Phys., 9:1–4, 2007.
- [16] BRETTHAUER, F.: *Photoschaltbare Azobenzol-modifizierte selbstorganisierte Monoschichten auf Gold(111)-Oberflächen*. Doktorarbeit, Universität Kassel, 2007.
- [17] EVANS, S. D., JOHNSON, S. R., RINGSDORF, H., WILLIAMS, L. M. und WOLF, H.: *Photoswitching of Azobenzene Derivatives Formed on Planar and Colloidal Gold Surfaces*. Langmuir, 14(22):6436–6440, 1998.
- [18] STILLER, B., KNOCHENHAUER, G., MARKAVA, E., GUSTINA, D., MUZIKANTE, I., KARAGEORGIEV, P. und BREHMER, L.: *Self-assembled monolayers of novel azobenzenes for optically induced switching*. Materials Science and Engineering C, 8-9:385–389, 1999.
- [19] AKIYAMA, H., TAMADA, K., NAGASAWA, J.'I., ABE, K. und TAMAKI, T.: *Photoreactivity in Self-Assembled Monolayers Formed from Asymmetric Disulfides Having para-Substituted Azobenzenes*. J. Phys. Chem. B, 107(1):130–135, 2003.
- [20] YASUDA, S., NAKAMURA, T., MATSUMOTO, M. und SHIGEKAWA, H.: *Phase Switching of a Single Isomeric Molecule and Associated Characteristic Rectification*. J. Am. Chem. Soc., 125(52):16430–16433, 2003.
- [21] PACE, GIUSEPPINA, FERRI, VIOLETTA, GRAVE, CHRISTIAN, ELBING, MARK, VON HÄNISCH, CARSTEN, ZHARNIKOV, MICHAEL, MAYOR, MARCEL, RAMPI, MARIA ANITA und SAMORÌ, PAOLO: *Cooperative light-induced molecular movements of highly ordered azobenzene self-assembled monolayers*. PNAS, 104(24):9937–9942, 2007.
- [22] KUMAR, A. S., YE, T., TAKAMI, T., YU, B.-C., FLATT, A.-K., TOUR, J. M. und WEISS, P. S.: *Reversible Photo-Switching of Single Azobenzene Molecules in Controlled Nanoscale Environments*. Nano Lett., 8(6):1644–1648, 2008.

- 
- [23] LAURSEN, B. W. und KREBS, F. C.: *Synthesis, Structure, and Properties of Azatriangulenium Salts*. Chem. Eur. J., 7(9):1773–1783, 2001.
- [24] BALLARDINI, R., BALZANI, V., CREDI, A., GANDOLFI, M. T. und VENTURI, M.: *Artificial molecular-level machines: Which energy to make them work?* Acc. Chem. Res., 34(6):445–455, 2001.
- [25] BALZANI, V., CREDI, A., FERRER, B., SILVI, S. und VENTURI, M.: *Artificial Molecular Motors and Machines: Design Principles and Prototype Systems*. Top Curr Chem, 262:1–27, 2005.
- [26] LUKAS, A. S. und WASIELEWSKI, M. R.: *Approaches to a Molecular Switch Using Photoinduced Electron and Energy Transfer*. In: FERINGA, B. L. (Herausgeber): *Molecular Switches*, Seiten 1–35. Wiley-VCH GmbH, Weinheim, 2001.
- [27] FERINGA, B. L.: *In Control of Motion: From Molecular Switches to Molecular Motors*. Acc. Chem. Res., 34(6):504–513, 2001.
- [28] KELLY, T. R.: *Progress toward a Rationally Designed Molecular Motor*. Acc. Chem. Res., 34(6):514–522, 2001.
- [29] MAGNERA, T. F. und MICHL, J.: *Altitudinal Surface-Mounted Molecular Rotors*. Top Curr Chem, 262:63–97, 2005.
- [30] KARLEN, S. D. und GARCIA-GARIBAY, M. A.: *Amphidynamic Crystals: Structural Blueprints for molecular Machines*. Top Curr Chem, 262:179–227, 2005.
- [31] BUSTAMENTE, C., KELLER, D. und OSTER, G.: *The Physics of Molecular Motors*. Acc. Chem. Res., 34(6):412–420, 2001.
- [32] SCHALLEY, C. A., BEIZAI, K. und VÖGTLE, F.: *On the Way to Rotaxane-Based Molecular Motors: Studies in Molecular Mobility and Topological Chirality*. Acc. Chem. Res., 34(6):465–476, 2001.
- [33] AMENDOLA, V., FABBRIZZI, L., MANGANO, C. und PALLAVICINI, P.: *Molecular Machines Based on Metal Ion Translocation*. Acc. Chem. Res., 34(6):488–493, 2001.
- [34] RAEHM, L. und SAUVAGE, J.-P.: *Molecular Machines and Motors Based on Transition Metal-Containing Catenanes and Rotaxanes*. Structure and Bonding, 99:55–78, 2001.
- [35] JEON, W. S., ZIGANSHINA, A. Y., LEE, J. W., KO, Y. H., KANG, J.-K., LEE, C. und KIM, K.: *A [2]Pseudorotaxane-Based Molecular Machine Reversible Formation of a Molecular Loop Driven by Electrochemical and Photochemical Stimuli*. Angew. Chem. Int. Ed., 42:4097–4100, 2003.

- [36] PÉREZ, E. M., DRYDEN, D. T. E., LEIGH, D. A., TEOBALDI, G. und ZERBETTO F.: *A Generic Basis for Some Simple Light-Operated Mechanical Molecular Machines*. J. Am. Chem. Soc., 126(39):12210–12211, 2004.
- [37] COLLIN, J.-P., HEITZ, V. und SAUVAGE, J.-P.: *Transition-Metal-Complexed Catenanes and Rotaxanes in Motion: Towards Molecular Machines*. Top Curr Chem, 262:29–62, 2005.
- [38] KAY, E. R. und LEIGH, D. A.: *Hydrogen Bond-Assembled Synthetic Molecular Motors and Machines*. Top Curr Chem, 262:133–177, 2005.
- [39] COLLIN, J.-P., DIETRICH-BUCHECKER, C., GAVINA, P., JIMINEZ-MOLERO, M. C. und SAUVAGE, J.-P.: *Shuttles and Muscles: Linear Molecular Machines Based on Transition Metals*. Acc. Chem. Res., 34(6):477–487, 2001.
- [40] HARADA, A.: *Cyclodextrin-based Molecular Machines*. Acc. Chem. Res., 34(6):456–464, 2001.
- [41] MOONEN, N. N. P., FLOOD, A. H., FERNÁNDEZ, J. M. und STODDART, J. F.: *Towards a Rational Design of Molecular Switches and Sensors from their Basic Building Blocks*. Top Curr Chem, 262:99–132, 2005.
- [42] DE SILVA, A. P., MCCLENAGHAN, D. und MCCOY, C. P.: *Molecular Logic Systems*. In: FERINGA, B. L. (Herausgeber): *Molecular Switches*, Seiten 165–218. Wiley-VCH GmbH, Weinheim, 2001.
- [43] FERINGA, B. L., VAN DELDEN, R. A., KOUMURA, N. und GEERTSEMA, E. M.: *Chiroptical Molecular Switches*. Chem. Rev., 100(5):1789–1816, 2000.
- [44] WILLNER, I. und WILLNER, B.: *Molecular and biomolecular optoelectronics*. Pure Appl. Chem., 73(3):535–542, 2001.
- [45] BERGMANN, E. und WEIZMANN, A.: *Dipole Moment and molecular structure. XVII. The dipole moment of azo dyes and some similiar substances*. Trans. Faraday Soc., 32:1318–1326, 1936.
- [46] FÜCHSEL, G., KLAMROTH, T., DODIC, J. und SAALFRANK, PETER: *On the Electronic Structure of Neutral and Ionic Azobenzenes and Their Possible Role as Surface Mounted Molecular Switches*. J. Phys. Chem. B, 110(33):16337–16345, 2006.
- [47] HAMELMANN, F., HEINZMANN, U., SIEMELING, U., BRETTHAUER, F. und VOR DER BRÜGGEN, J.: *Light-stimulated Switching of Azobenzene-containing Self-assembled Monolayers*. Appl. Surf. Sci., 222:1–5, 2004.



- 
- [48] RAU, H. und LÜDDECKE: *On the Rotation-Inversion Controversy on Photoisomerization of Azobenzenes. Experimental Proof of Inversion.* J. Am. Chem. Soc., 104(6):1616–1620, 1982.
- [49] FUJINO, T., ARZHANTSEV, S. Y. und TAHARA, T.: *Femtosecond Time-Resolved Fluorescence Study of Photoisomerization of trans-Azobenzene.* J. Phys. Chem. A, 105(35):8123–8129, 2001.
- [50] CEMBRAN, A., BERNARDI, F., GARAVELLI, M., GAGLIARDI, L. und ORLANDI, G.: *On the Mechanism of the cis-trans Isomerization in the Lowest Electronic States of Azobenzene:  $S_0$ ,  $S_1$ , and  $T_1$ .* J. Am. Chem. Soc., 126(10):3234–3243, 2004.
- [51] DIAU, E. W.-G.: *A New Trans-to-Cis Photoisomerization Mechanism of Azobenzene on the  $S_1(n, \pi^*)$  Surface.* J. Phys. Chem. A, 108(6):950–956, 2004.
- [52] IKEGAMI, T., KURITA, N., SEKINO, H. und ISHIKAWA, Y.: *Mechanism of Cis-to-Trans Isomerization of Azobenzene: Direct MD Study.* J. Phys. Chem. A, 107(22):4555–4562, 2003.
- [53] SCHULTZ, T., QUENNEVILLE, J., LEVINE, B., TONIOLO, A., MARTÍNEZ, T. J., LOCHBRUNNER, S., SCHMITT, M., SCHAFFER, J. P., ZGIERSKI, M. Z. und STOLOW, A.: *Mechanism and Dynamics of Azobenzene Photoisomerization.* J. Am. Chem. Soc., 125(27):8098–8099, 2003.
- [54] RENNER, C. und MORODER, L.: *Azobenzenes as Conformational Switch in Model Peptides.* ChemBioChem, 7:868–878, 2006.
- [55] BIGELOW, W. C., PICKETT, D. L. und ZISMAN, W. A.: *Oleophobic monolayers I. Films adsorbed from solution in non-polar liquids.* J. Coll. Sci., 1(6):513–538, 1946.
- [56] BIGELOW, W. C., PICKETT, D. L. und ZISMAN, W. A.: *Oleophobic monolayers II. Temperature effects and energy of adsorption.* J. Coll. Sci., 2(6):563–591, 1947.
- [57] AKIBA, U. und FUJIHIRA, M.: *Preparation of Self-Assembled Monolayers (SAMs) on Au and Ag.* In: BARD, A. J. und STRATMANN, M. (Herausgeber): *Encyclopedia of Electrochemistry*, Band Volume 10 - Modified Electrodes, Seiten 30–80. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007.
- [58] POIRIER, G. E., TARLOV, M. J. und RUSHNEIER, H. E.: *Two-Dimensional Liquid Phase and the  $p \times \sqrt{3}$  Phase of Alkanethiol Self-Assembled Monolayers on Au(111).* Langmuir, 10(10):3383, 1994.
- [59] KOLB, H. C., FINN, M. G. und SHARPLESS, K. B.: *Click Chemistry.* Angew. Chem. Int. Ed., 40(11):2004–2021, 2001.

- [60] COLLMAN, J. P., DEVARAJ, N. K. und CHIDSEY, C. E. D.: *Clicking Functionality onto Electrode Surfaces*. Langmuir, 20(4):1051–1053, 2004.
- [61] NUZZO, R. G. und ALLARA, D. L.: *Adsorption of Bifunctional Organic Disulfides on Gold Surfaces*. J. Am. Chem. Soc., 105(13):4481–4483, 1983.
- [62] BIEBUYCK, H. A., BAIN, C. D. und WHITESIDES, G. M.: *Comparison of Organic Monolayers on Polycrystalline Gold Spontaneously Assembled from Solutions Containing Dialkyl Disulfides or Alkanethiols*. Langmuir, 10(6):1825–1831, 1994.
- [63] BAIN, C. D., TROUGHTON, E. B., TAO, Y.-T., EVALL, J., WHITESIDES, G. M. und NUZZO, R. G.: *Formation of Monolayer Films by the Spontaneous Assembly of Organic Thiols from Solution onto Gold*. J. Am. Chem. Soc., 111(1):321–335, 1989.
- [64] YU, M., BOVET, N., SATTERLEY, C. J., BENGIÓ, S., LOVELOCK, K. R. J., MILLIGAN, P. K., JONES, R. G., WOODRUFF, D. P. und DHANAK, V.: *True Nature of an Archetypal Self-assembly System: Mobile Au-Thiolate Species on Au(111)*. Phys. Rev. Lett., 97(166102), 2006.
- [65] BARD, A. J. und FAULKNER, L. R.: *Electrochemical Methods - Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2001.
- [66] HAMANN, C. H. und VIELSTICH, W.: *Elektrochemie*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2005.
- [67] SCHMICKLER, W. und LINGNER, M.: *Grundlagen der Elektrochemie*. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft GmbH, Braunschweig / Wiesbaden, 1996.
- [68] SCHMICKLER, W.: *Grundlagen der Elektrochemie*. Friedrich Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, 1996.
- [69] GOSSER, D. K.: *Cyclic Voltammetry - Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms*. Wiley-VCH, Inc., 1993.
- [70] HONEYCHURCH, M. J. und RECHNITZ, G. A.: *Voltammetry of Adsorbed Molecules. Part 1: Reversible Redox Systems*. Electroanalysis, 10(5):285–293, 1998.
- [71] HONEYCHURCH, M. J. und RECHNITZ, G. A.: *Voltammetry of Adsorbed Molecules. Part 1: Irreversible Redox Systems*. Electroanalysis, 10(7):453–457, 1998.
- [72] LAVIRON, E.: *General expression of the linear potential sweep voltammogram in the case of diffusionless electrochemical systems*. J. Electroanal. Chem., 101:19–28, 1979.
- [73] SADLER, J. L. und BARD, A. J.: *The Electrochemical Reduction of Aromatic Azo Compounds*. J. Am. Chem. Soc., 90(8):1979–1989, 1968.

- 
- [74] LAVIRON, E. und MUGNIER, Y.: *A study of the isomerization of cis-azobenzene anion radical in dimethylformamide*. J. Electroanal. Chem., 93:69–73, 1978.
- [75] BELLAMY, A. J., MACKIRDY, I. S. und NIVEN, C. E.: *Cyclic Voltammetry of Azopyridines, Phenylazopyridines, and Azobenzene in Acetonitrile and Dimethylformamide*. J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, Seiten 183–186, 1983.
- [76] CHUANG, L., FRIED, I. und ELVING, P. J.: *Voltammetric Behavior of Azoxybenzene, Azobenzene, and Hydrazobenzene at the Graphite Electrode*. Anal. Chem., 37(12):1528–1533, 1965.
- [77] GAO, P., GOSZTOLA, D. und WEAVER, M. J.: *Surface-Enhanced Raman Spectroscopy as a Probe of Electroorganic Reaction Pathways. 1. Processes Involving Adsorbed Nitrobenzene, Azobenzene, and Related Species*. J. Phys. Chem., 92(25):7122–7130, 1988.
- [78] VANOPPEN, P., GRIM, P. C. M., RÜCKER, M., DE FEYTER, S., MOESSNER, G., VALIYAVEETIL, S., MÜLLEN, K. und DE SCHRYVER, F. C.: *Solvent Codposition and Cis-Trans Isomerization of Isophthalic Acid Derivatives Studied by STM*. J. Phys. Chem., 100(50):19636–19641, 1996.
- [79] GRIM, P. C. M., VANOPPEN, P., RÜCKER, M., DE FEYTER, S., VALIYAVEETIL, S., MOESSNER, G., MÜLLEN, K. und DE SCHRYVER, F. C.: *Molecular Organization of Azobenzene Derivatives at the Liquid/Graphite Interface observed with Scanning Tunneling Microscopy*. J. Vac. Sci. Technol. B, 15(4):1419–1424, 1997.
- [80] RANJIT, K. T., MARX-TIBBON, S., BEN-DOV, I. und WILLNER, I.: *Bildung supramolekularer Donor-Acceptor-Komplexe zwischen Bis(pyridinomethyl)azobenzolen und Eosin in Lösung und an festen Grenzflächen: Umwandlung von Licht in andere optische und in mikrogravimetrische Signale*. Angew. Chem., 109(1-2):90–92, 1997.
- [81] ICHIMURA, K., OH, S.-K. und NAKAGAWA, M.: *Light-Driven Motion of Liquids on a Photoresponsive Surface*. Science, 288:1624–1626, 2000.
- [82] FENG, C. L., ZHANG, Y., JIN, J., SONG, Y., XIE, L., QU, G., JIANG, L. und ZHU, D.: *Completely Interfacial Photoisomerization of 4-hydroxy-3'-trifluoromethyl-azobenzene studied by STM on HOPG*. Surf. Sci., 513:111–118, 2002.
- [83] CHOI, B.-Y., KAHNG, S.-J., KIM, S., KIM, H., KIM, H. W., SONG, Y. J., IHM, J. und KUK, Y.: *Conformational Molecular Switch of the Azobenzene Molecule: A Scanning Tunneling Microscopy Study*. Phys. Rev. Lett., 96(156106):1–4, 2006.

- [84] HENZL, J., MEHLBORN, M., GAWRONSKI, H., RIEDER, K.-H. und MORGENTERN, K.: *Reversible cis-trans-Isomerisierung eines einzelnen Azobenzol-Moleküls*. Angew. Chem., 118:617–621, 2006.
- [85] HAGEN, S., LEYSSNER, F., NANDI, D., WOLF, M. und TEGEDER, P.: *Reversible switching of tetra-tert-butyl-azobenzene on a Au(111) surface induced by light and thermal activation*. Chem. Pys. Lett., 444:85–90, 2007.
- [86] COMSTOCK, M. J., LEVY, N., KIRAKOSIAN, A., CHO, J., LAUTERWASSER, F., HARVEY, J. H., STRUBBE, D. A., FRÉCHET, J. M. J., TRAUNER, D., LOUIE, S. G. und CROMMIE, M. F.: *Reversible Photomechanical Switching of Individual Engineered Molecules at a Metallic Surface*. Phys. Rev. B, 99:1–4, 2007.
- [87] TACHIBANA, H., NAKAMURA, T., MATSUMOTO, M., KOMIZU, H., MANDA, E., NIINO, H., YABE, A. und KAWABATA, Y.: *Photochemical Switching in Conductive Langmuir-Blodgett Films*. J. Am. chem. Soc., 111(8):3080–3081, 1989.
- [88] LIU, Z.-F., HASHIMOTO, K. und FUJISHIMA, A.: *A Novel Electrochemical Quantification Method for Trans/Cis Interconversion of Azo Compounds in a Solid Monolayer Film*. Chem. Lett., Seiten 2177–2180, 1990.
- [89] LIU, Z. F., HASIMOTO, K. und FUJISHIMA, A.: *Photoelectrochemical Information Storage using a Azobenzene Derivate*. Nature, 347:658–660, 1990.
- [90] LIU, Z. F., LOO, B. H., HASIMOTO, K. und FUJISHIMA, A.: *A Novel Photoelectrochemical Hybrid "One-way" Process observed in the Azobenzene System*. J. Electroanal. Chem., 297:133–144, 1991.
- [91] LIU, Z.-F., HASHIMOTO, K. und FUJISHIMA, A.: *Unique Reactions of Photoexcited Organic Molecules at the Electrode/Liquid Interface*. Faraday Discuss., 94:221–228, 1992.
- [92] LIU, Z. F., HASIMOTO, K. und FUJISHIMA, A.: *Difference between the Electrochemical Reductivities of Trans and Cis Isomers of an Azo Compound in the Assembled Monolayer Film*. J. Electroanal. Chem., 324:259–267, 1992.
- [93] LIU, Z. F., MORIGAKI, K., ENOMOTO, T., HASHIMOTO, K. und FUJISHIMA, A.: *Kinetic Studies on the Thermal Cis-Trans Isomerization of an Azo Compound in the Assembled Monolayer Film*. J. Phys. Chem., 96(4):1875–1880, 1992.
- [94] LIU, Z.-F., MORIGAKI, K., HASHIMOTO, K. und FUJISHIMA, A.: *Electrochemical Actinometry Using the Assembled Monolayer Film of an Azo Compound*. Anal. Chem., 64(2):134–137, 1992.
- [95] MORIGAKI, K., LIU, Z.-F., HASHIMOTO, K. und FUJISHIMA, A.: *Azobenzene-Derivative Langmuir-Blodgett Films Deposited on Various Thiol Monolayers*. J. Phys. Chem., 99(40):14771–14777, 1995.

- 
- [96] WANG, R., IYODA, T., HASHIMOTO, K. und FUJISHIMA, A.: *Selective In-Plane Photoelectrochemical Reaction of an Azobenzene Derivative in an Assembled Film*. J. Phys. Chem., 99(10):3352–3356, 1995.
- [97] WANG, R., IYODA, T., HASHIMOTO, K. und FUJISHIMA, A.: *Polarized photoelectrochemical reaction of an azobenzene derivate in Langmuir-Blodgett films*. J. Photochem. Photobio. A, 92:111–116, 1995.
- [98] LIU, Z. F., ZHAO, C., TANG, M. und CAI, S.: *Electrochemistry of cis-Azobenzene Chromophore in Coulombically Linked Self-Assembled Monolayer-Langmuir-Blodgett Composite Monolayers*. J. Phys. Chem., 100(43):17337–17344, 1996.
- [99] SCHÖNHOF, M., MERTESDORF, M. und LÖSCHE, M.: *Mechanism of Photoreorientation of Azobenzene Dyes in Molecular Films*. J. Phys. Chem., 100(18):7558–7565, 1996.
- [100] WANG, R., JIANG, L., IYODA, T., TRYK, D. A., HASHIMOTO, K. und FUJISHIMA, A.: *Investigation of the Surface Morphology and Photoisomerization of an Azobenzene-Containing Ultrathin Film*. Langmuir, 12(8):2052–2057, 1996.
- [101] ENOMOTO, T., HAGIWARA, H., TRYK, D. A., LIU, Z.-F., HASIMOTO, K. und FUJISHIMA, A.: *Electrostatically Induced Isomerization of Azobenzene Derivatives in Langmuir-Blodgett Films*. J. Phys. Chem. B, 101(38):7422–7427, 1997.
- [102] ZHAO, J., ZHANG, J., HE, H.-X., LI, H.-L. und LIU, Z.-F.: *Enhanced infrared spectra of azobenzene carboxylic acid LB monolayer on discontinuous silver film*. Chem. Phys. Lett., 278:220–224, 1997.
- [103] SAGUÉS, F., ALBALAT, R., REIGADA, R., CRUSATS, J., IGNÉS-MULLOL, J. und CLARET, J.: *Photoswitchable Orientational Patterns of Confined Domains in Monolayers*. J. Am. Chem. Soc., 127:5296–5297, 2005.
- [104] FUKUDA, K. und NAKAHARA, H.: *Electronic Spectra of Oriented Chromophore Systems by Incorporation of Azobenzene in the Polymer Main Chain and in Monolayer-Forming Amphiphiles*. J. Coll. Int. Sci., 98(2):555–564, 1984.
- [105] SEKI, T., SAKURAGI, M., KAWANISHI, Y., SUZUKI, Y., TAMAKI, T., FUKUDA, R.-I. und ICHIMURA, K.: *Command Surfaces of Langmuir-Blodgett Films. Photo-regulations of Liquid Crystal Alignment by Molecularly Tailored Surface Azobenzene Layers*. Langmuir, 9(1):211–218, 1993.
- [106] MATSUMOTO, M., MIYAZAKI, D., TANAKA, M., AZUMI, R., MANDA, E., KONDO, Y., YOSHINO, N. und TACHIBANA, H.: *Reversible Light-Induced Morphological Change in Langmuir-Blodgett Films*. J. Am. Chem. Soc., 120(7):1479–1484, 1998.

- [107] ENGELKING, J., WITTEMANN, M., REHAHN, M. und MENZEL, H.: *UV/Vis Spectroscopic Monitoring of Polyelectrolyte Adsorption onto Monolayers of Azobenzene Amphiphiles*. Langmuir, 16(7):3407–3413, 2000.
- [108] KARAGEORGIEV, P., STILLER, B., PRESCHER, D., DIETZEL, B., SCHULZ, B. und BREHMER, L.: *Modification of the Surface Potential of Azobenzene-Containing Langmuir-Blodgett Films in the Near Field of a Scanning Kelvin Microscope Tip by Irradiation*. Langmuir, 16(13):5515–5518, 2000.
- [109] LAGUGNÉ LABARTHET, F., BRUNEEL, J. L., SOURISSEAU, C., HUBER, M. R., BÖRGER, V. und MENZEL, H.: *Microspectrometric Study of Azobenzene Chromophore Orientations in a Holographic Diffraction Grating inscribed on a p(HEMA-co-MMA) Functionalized Copolymer Film*. J. Raman Spectrosc., 32:665–675, 2001.
- [110] SUZUKI, I., ISHIZAKI, T., HOSHI, T. und ANZAI, J.-I.: *Fully Reversible Isomerization of Azobenzene Chromophores in Polyelectrolyte Layered Assemblies*. Macromolecules, 35(2):577–580, 2002.
- [111] RADÜGE, C., PAPASTAVROU, G., KURTH, D. G. und MOTSCHMANN, H.: *Controlling Wettability by Light: Illuminating the Molecular Mechanism*. Eur. Phys. J. E, 10:103–114, 2003.
- [112] ZONG, Y., TAWA, K., MENGES, B., RÜHE, J. und KNOLL, W.: *Azobenzene-Containing Polyamic Acid with Excellent Langmuir-Blodgett-Kuhn Film Formation Behavior Suitable for All-Optical Switching*. Langmuir, 21(15):7036–7043, 2005.
- [113] HARO, M., VILLARES, A., GASCÓN, I., ARTIGAS, H., CEA, P. und LÓPEZ, M. C.: *Electrochemical and photoelectrochemical response of electrodes coated with LB films of an azopolymer*. Electrochimica Acta, 52:5086–5094, 2001.
- [114] CAMPBELL, D. J., HERR, B. R., HULTEEN, J. C., VAN DUYNE, R. P. und MIRKIN, C. A.: *Ion-Gated Electron Transfer in Self-Assembled Monolayer Films*. J. Am. Chem. Soc., 118(42):10211–10219, 1996.
- [115] YU, H.-Z., WANG, Y.-Q., CHENG, J.-Z., ZHAO, J.-W., CAI, S.-M., INOKUCHI, H., FUJISHIMA, A. und LIU, Z.-F.: *Fabricating Electroactive Azobenzene Self-assembled Monolayers and Their Characterization*. J. Electroanal. Chem., 395:327–330, 1995.
- [116] WANG, Y.-Q., YU, H.-Z., CHENG, J.-Z., ZHAO, J.-W., CAI, S.-M. und LIU, Z.-F.: *End-Group-Dominated Electrochemical Kinetics of Azobenzene Self-Assembled Monolayers on Gold*. Langmuir, 12(22):5466–5471, 1996.

- 
- [117] YU, H.-Z., WANG, Y.-Q., CHENG, J.-Z., ZHAO, J.-W., CAI, S.-M., INOKUCHI, H., FUJISHIMA, A. und LIU, Z.-F.: *Electrochemical Behavior of Azobenzene Self-Assembled Monolayers on Gold*. Langmuir, 12(11):2843–2848, 1996.
- [118] YE, Q., FANG, J. und SUN, L.: *Surface-Enhanced Raman Scattering from Functionalized Self-Assembled Monolayers. 2. Distance Dependence of Enhanced Raman Scattering from an Azobenzene Terminal Group*. J. Phys. Chem. B, 101(41):8221–8224, 1997.
- [119] YU, H.-Z., WANG, Y.-Q., CAI, S.-M. und LIU, Z.-F.: *Structural and Electrochemical Investigations of Self-Assembled Monolayers of Azobenzenealkanethiol and Ferrocenealkanethiol Containing Amido Linkages*. Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem., 101(2):257–264, 1997.
- [120] YU, H.-Z., ZHAO, J. W., WANG, Y. Q., CAI, S. M. und LIU, Z. F.: *Fabricating an Azobenzene Self-assembled Monolayer via Step-by-step Surface Modification of a Cysteamine Monolayer on Gold*. J. Electroanal. Chem., 438:221–224, 1997.
- [121] ZHANG, H., XIA, H., LI, H. und LIU, Z.: *Effect of Hydrogen Bonding on the Stability of Thiol Self-Assembled Monolayers (SAMs) on Gold*. Chem. Lett., Seiten 721–722, 1997.
- [122] ZHANG, J., ZHAO, J., ZHANG, H. L., LI, H. L. und LIU, Z. F.: *Structural evaluations of azobenzene-functionalized self-assembled monolayers on gold by reflectance FTIR spectroscopy*. Chem. Phys. Lett., 271:90–94, 1997.
- [123] ZHU, T., YU, H. Z., CAI, S. M. und LIU, Z. F.: *Electrochemical in-situ raman study of azobenzene self-assembled monolayers on gold*. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 294:79–82, 1997.
- [124] YU, H.-Z., ZHANG, H.-L., LIU, Z.-F., YE, S. und UOSAKI, K.: *Monitoring Electron Transfer in an Azobenzene Self-Assembled Monolayer by in Situ Infrared Reflection Absorption Spectroscopy*. Langmuir, 14(3):619–624, 1998.
- [125] ZHANG, J., ZHAO, J., ZHANG, H. L., LI, H. L. und LIU, Z. F.: *Effect of the molecular interaction on molecular packing and orientation in azo-functionalized self-assembled monolayers on gold*. Thin Solid Films, 327-329:195–198, 1998.
- [126] SHAO, H. B., LI, D. Y. und TU, J. S.: *The Intermolecular Interaction in Self-Assembled Monolayers on Gold Electrode*. Chin. Chem. Lett., 10(2):145–146, 1999.
- [127] WU, Z., DONG, D., ZHANG, H., HE, H. und LIU, Z.: *Monitoring the Electrochemical Transformation of an Azobenzene-Terminated Alkanethiolate Monolayer at Gold by Chemical Force Microscopy*. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 337:305–308, 1999.

- 
- [128] YU, H.-Z., ZHANG, J., ZHANG, H.-L., CAI, S. M. und LIU, Z.-F.: *Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) from Azobenzene Self-Assembled "Sandwiches"*. Langmuir, 15(1):16–19, 1999.
- [129] YU, H.-Z., YE, S., ZHANG, H.-L., UOSAKI, K. und LIU, Z.-F.: *Molecular Orientation and Electrochemical Stability of Azobenzene Self-Assembled Monolayers on Gold: An In-Situ FTIR Study*. Langmuir, 16(17):6948–6954, 2000.
- [130] WILLNER, I., PARDO-YISSAR, V., KATZ, E. und RANJIT, K. T.: *A Photoactivated 'Molecular Train' for Optoelectronic Applications: Light-stimulated Translocation of a  $\beta$ -Cyclodextrin Receptor within a Stoppered Azobenzene-alkyl Chain Supramolecular Monolayer Assembly on a Au-electrode*. J. Electroanal. Chem., 497:172–177, 2001.
- [131] SHIPWAY, A. N. und WILLNER, I.: *Electronically Transduced Molecular Mechanical and Information Functions on Surfaces*. Acc. Chem. Res., 34(6):421–432, 2001.
- [132] DAS, B. und ABE, S.: *Molecular Switch on a Metal Surface*. J. Phys. Chem. B, 110(9):4247–4255, 2006.
- [133] CALDWELL, W. B., CAMPBELL, D. J., CHEN, K., HERR, B. R., MIRKIN, C. A., MALIK, A., DURBIN, M. K., DUTTA, P. und HUANG, K. G.: *A Highly Ordered Self-Assembled Monolayer Film of an Azobenzenealkanethiol on Au(111): Electrochemical Properties and Structural Characterization by Synchrotron in-Plane X-ray Diffraction, Atomic Force Microscopy, and Surface-Enhanced Raman Spectroscopy*. J. Am. Chem. Soc., 117(22):6071–6082, 1995.
- [134] WOLF, H., RINGSDORF, H., DELAMARCHE, E., TAKAMI, T., KANG, H., MICHEL, B., GERBER, C., JASCHKE, M., BUTT, H.-J. und BAMBERG, E.: *End-Group-Dominated Molecular Order in Self-Assembled Monolayers*. J. Phys. Chem., 99(18):7102–7107, 1995.
- [135] JASCHKE, M., SCHÖNHERR, H., WOLF, H., BUTT, H.-J., BAMBERG, E., BESOCKE, M. K. und RINGSDORF, H.: *Structure of Alkyl and Perfluoroalkyl Disulfide and Azobenzenethiol Monolayers on Gold(111) Revealed by Atomic Force Microscopy*. J. Phys. Chem., 100(6):2290–2301, 1996.
- [136] WANG, R., IYODA, T., JIANG, L., HASHIMOTO, K. und FUJISHIMA, A.: *Molecular Arrangement in an Azobenzene-Terminated Self-Assembled Monolayer Film*. Chem. Lett., Seiten 1005–1006, 1996.
- [137] WANG, R., IYODA, T., JIANG, L., TRYK, D. A., HASHIMOTO, K. und FUJISHIMA, A.: *Structural Investigation of Azobenzene-containing Self-assembled Monolayer Films*. J. Electroanal. Chem., 438:213–219, 1997.



- 
- [138] WANG, R., IYODA, T., TRYK, D. A., HASIMOTO, K. und FUJISHIMA, A.: *Electrochemical Modulation of Molecular Conversion in an Azobenzene-Terminated Self-Assembled Monolayer Film: An in Situ UV-Visible and Infrared Study*. Langmuir, 13(17):4644–4651, 1997.
- [139] ZHU, T., YU, H. Z., WANG, J., WANG, Y. Q., CAI, S. M. und LIU, Z. F.: *Two-dimensional surface enhanced Raman mapping of differently prepared gold substrates with an azobenzene self-assembled monolayer*. Chem. Phys. Lett., 265:334–340, 1997.
- [140] TAMADA, K., NAGASAWA, J., NAKANISHI, F., ABE, K., HARA, M., KNOLL, W., ISHIDA, T., FUKUSHIMA, H., MIYASHITA, S., USUI, T., KOINI, T. und LEE, T. R.: *Structure of SAMs generated from Functionalized Thiols on Gold*. Thin Solid Films, 327-329:150–155, 1998.
- [141] TAMADA, K., NAGASAWA, J., NAKANISHI, F., ABE, K., ISHIDA, T., HARA, M. und KNOLL, W.: *Structure and Growth of Hexyl Azobenzene Thiol SAMs on Au(111)*. Langmuir, 14(12):3264–3271, 1998.
- [142] WANG, J., ZHU, T., SONG, J. und LIU, Z. F.: *Gold nanoparticle film bound on silicon surface with self-assembled monolayers*. Thin Solid Films, 327-329:591–594, 1998.
- [143] WALTER, D. G., CAMPBELL, D. J. und MIRKIN, C. A.: *Photon-Gated Electron Transfer in Two-Component Self-Assembled Monolayers*. J. Phys. Chem. B, 103(3):402–405, 1999.
- [144] LI, H., LEI, L., ZHANG, H., ZHANG, J. und LIU, Z.: *RA-IR studies on the structure of mercapto-ended azobenzene derivatives in self-assembled monolayers*. Spec. Lett., 34(4):133–146, 2001.
- [145] ZHANG, W.-W., REN, X.-M., LI, H.-F., LU, C.-S., HU, C.-J., ZHU, H.-Z. und MENG, Q.-J.: *Study on Self-Assembled Monolayers of Functionalized Azobenzene Thiols on Gold: XPS, Electrochemical Properties, and Surface-Enhanced Raman Spectroscopy*. J. Coll. Interf. Sci., 255:150–157, 2002.
- [146] WEBER, R., WINTER, B., HERTEL, I. V., STILLER, B., SCHRADER, S., BREHMER, L. und KOCH, N.: *Photoemission from Azobenzene Alkanethiol Self-Assembled Monolayers*. J. Phys. Chem. B, 107(31):7768–7775, 2003.
- [147] ZHANG, W.-W., LI, H.-F., LIU, L., XIE, J.-L., LU, C.-S., ZHOU, Y., REN, X.-M. und MENG, Q.-J.: *Preparation and Electrochemistry of Azobenzene Self-assembled Monolayers on Gold - Long Range Tunneling and End-group Hydrogen Bonding Effect*. J. Coll. Interf. Sci., 261:82–87, 2003.

- [148] ZHANG, W.-W., REN, X.-M., LI, H.-F., XIE, J.-L., LU, C.-S., ZOU, Y., NI, Z.-P. und MENG, Q.-J.: *Surface-enhanced Raman scattering (SERS) from different azobenzene self-assembled monolayers and sandwiches*. J. Coll. Interf. Sci., 268:173–180, 2003.
- [149] ITO, M., WEI, T. X., CHEN, P.-L., AKIYAMA, H., MATSUMOTO, M., TAMADA, K. und YAMAMOTO, Y.: *A novel method for creation of free volume in a one-component self-assembled monolayer. Dramatic size effect of para-carborane*. J. Mater. Chem., 15:478–483, 2004.
- [150] HAN, S. W.: *Self-Assembled Monolayers of Azobenzene-Incorporated Alkanethiol on Silver*. Bull. Korean Chem. Soc., 26(3):463–466, 2005.
- [151] CALDWELL, W. B., CHEN, K., HERR, B. R., MIRKIN, C. A., HULTEEN, J. C. und VAN DUYN, R. P.: *Self-Assembled Monolayers of Ferrocenylazobenzenes on Au(111)/Mica Films: Surface-Enhanced Raman Scattering Response vs Surface Morphology*. Langmuir, 10(11):4109–4115, 1994.
- [152] HERR, B. R. und MIRKIN, C. A.: *Self-Assembled Monolayers of Ferrocenylazobenzenes: Monolayer Structure vs Response*. J. Am. Chem. Soc., 116(3):1157–1158, 1994.
- [153] KONDO, T., KANAI, T. und UOSAKI, K.: *Control of the Charge-Transfer Rate at a Gold Electrode Modified with a Self-Assembled Monolayer Containing Ferrocene and Azobenzene by Electro- and Photochemical Structural Conversion of Cis and Trans Forms of the Azobenzene Moiety*. Langmuir, 17(20):6317–6324, 2001.
- [154] MUZIKANTE, I., GERCA, L., FONAUS, E., RUTKIS, M., GUSTINA, D., MARKAVA, E., STILLER, B., BREHMER, L. und KNOCHENHAUER, G.: *Self-assembled monolayers of azobenzene functionalized 1,3,5-triazine-4,6-dithiols*. Mat. Sci. Eng. C, 22:339–343, 2002.
- [155] FERRI, V., ELBING, M., PACE, G., DICKEY, M. D., ZHARNIKOV, M., SAMORI, P., MAYOR, M. und RAMPI, M. A.: *Light-Powered Electrical Switch Based on Cargo-Lifting Azobenzene Monolayers*. Angew. Chem., 120:1–4, 2008.
- [156] ONOUE, M., HAN, M. R., ITO, E. und HARA, M.: *Step-wise decomposition process of azobenzene self-assembled monolayers*. Surf. Sci., 600:3999–4003, 2006.
- [157] LIU, Y.-C. und MCCREERY, R. L.: *Raman Spectroscopic Determination of the Structure and Orientation of Organic Monolayers Chemisorbed on Carbon Electrode Surfaces*. Anal. Chem., 69(11):2091–2097, 1997.
- [158] XING, L. und MATTICE, W. L.: *Atomistic Simulations of Self-Assembled Monolayers That Contain Azobenzene*. Langmuir, 12(12):3024–3030, 1996.

- 
- [159] NAKAGAMA, T., HIRASAWA, K., UCHIYAMA, K. und HOBO, T.: *Photo-responsive Retention Behavior of Azobenzene-modified Cyclodextrin Stationary Phase in Micro-HPLC*. Anal. Sci., 17:119–124, 2001.
- [160] DELORME, N., BARDEAU, J.-F., BULOUE, A. und PONCIN-EPPAILLARD, F.: *Azobenzene-Containing Monolayer with Photoswitchable Wettability*. Langmuir, 21(26):12278–12282, 2005.
- [161] ZHANG, H.-L., ZHANG, J., LI, H.-Y., LIU, Z.-F. und LI, H.-L.: *Structural investigation of a new series of azobenzene-containing self-assembled monolayers on gold*. Mater. Sci. Eng. C, 8-9:179–185, 1999.
- [162] COLEMAN, G. H., NICHOLS, G., MCCLOSKEY, C. M. und ANSPON, H. D.: *p-Phenylazobenzoylchlorid*. Org. Synth., 3:712–713, 1955.
- [163] FLETCHER, D. A., GOWENLOCK, B. G. und ORTELL, K. G. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, Seiten 2201–2205, 1997.
- [164] COLEMAN, G. H. und MCCLOSKEY, C. M.: *Azoyl Derivatives of Sugars and Separation by Chromatographic Adsorption*. J. Am. Chem. Soc., 65:1588–1594, 1943.
- [165] BORNHOLDT, C.: *mündliche Mitteilung*.
- [166] ZARGARANI, D.: *mündliche Mitteilung*.
- [167] NICOLAS, C. und LACOUR, J.: *Triazatriangulenium Cations: Highly Stable Carbocations for Phase-Transfer Catalysis*. Org. Lett., 8(19):4343–4346, 2006.
- [168] LALEU, B., SANTAREM MACHADO, M. und LACOUR, J.: *Pummerer fragmentation vs. Pummerer rearrangement: a mechanistic analysis*. ChemComm., 117:2786–2788, 2006.
- [169] HERSE, C., BAS, D., KREBS, F. C., BÜRGI, T., WEBER, J., WESOLOWSKI, T., LAURSEN, B. W. und LACOUR, J.: *A Highly Configurationally Stable [4]Heterohelicenium Cation*. Angew. Chem., 115:3270–3274, 2003.
- [170] LALEU, B., MOBIAN, P., HERSE, C., LAURSEN, B. W., HOPFGARTNER, G., BERNARDINELLI, G. und LACOUR, J.: *Resolution of [4]Heterohelicenium Dyes with Unprecedented Pummerer-like Chemistry*. Angew. Chem., 117:1913–1917, 2005.
- [171] MOBIAN, P., BANERJI, N., BERNARDINELLI, G. und LACOUR, J.: *Towards the stereoselective synthesis of inherently chiral pseudorotaxanes*. Org. Biomol. Chem., 4:224–231, 2006.

- [172] ALS-NIELSEN, J. und MCMORROW, D.: *Elements of Modern X-Ray Physics*. John Wiley & Sons, Ltd., 2001.
- [173] FEIDENHANS'L, R.: *Surface structure determination by x-ray diffraction*. Surf. Sci. Rep., 10:105–188, 1989.
- [174] TONEY, M. F. und MELROY, O. R.: *Infrared Spectroelectrochemistry: A Probe of the Molecular Architecture of the Electrochemical Interface*, Seiten 341–411. VCH Publishers, Inc., New York, 1991.
- [175] ROBINSON, I. K.: *Crystal truncation rods and surface roughness*. Phys. Rev. B, 33(6):3830–3836, 1986.
- [176] AZZAM, R. M. A. und BASHARA, N. M.: *Ellipsometry and polarized light*. North-Holland Publishing Company, 1977.
- [177] PLIETH, W., KOZLOWSKI, W. und TWOMEY, T.: *Reflectance Spectroscopy and Ellipsometry of Organic Monolayers*. In: LIPKOWSKI, J. und ROSS, P. J. (Herausgeber): *Adsorption of Molecules at Metal Electrodes*, Seiten 239–284. VCH Publishers, Inc., New York, 1992.
- [178] BECK, U.: *Ellipsometrie - Ein Reflexionsexperiment mit polarisiertem Licht*. Dünne Schichten, 11:14–19, 2000.
- [179] KRETSCHMANN, E. und REATHER, H.: *Radiative decay of nonradiative surface plasmon excited by light*. Z. Naturf. A, 23:2135–2136, 1968.
- [180] POCKRAND, I., SWALEN, J. D., GORDON, J. G. und PHILPOTT, M. R.: *Surface plasmon spectroscopy of organic monolayer assemblies*. Surf. Sci., 74(1):237–244, 1978.
- [181] PETERLINZ, K. A. und GEORGIADIS, R.: *Two-color approach for determination of thickness and dielectric constant of thin films using surface plasmon resonance spectroscopy*. Opt. Commun., 130(4-6):260–266, 1996.
- [182] LIEBERG, B., LUNDSTRÖM, I. und STENBERG, E.: *Principles of biosensing with an extended coupling matrix and surface plasmon resonance*. Sensors and Actuators B, 11(1-3):63–72, 1993.
- [183] STRIEBEL, C., BRECHT, A. und GAUGLITZ, G.: *Characterization of biomembranes by spectral ellipsometry, surface plasmon resonance and interferometry with regard to biosensor application*. Biosensors and Bioelectronics, 9(2):139–146, 1994.
- [184] TIAN, Z.-Q. und REN, B.: *Encyclopedia of Electrochemistry*, Kapitel Raman Spectroscopy of Electrode Surfaces. Wiley-VCH GmbH & Co. KGaA, 2003.

- 
- [185] PETTINGER, B.: *In Situ Raman Spectroscopy at Metal Electrodes*. In: LIPKOWSKI, J. und ROSS, P. J. (Herausgeber): *Adsorption of Molecules at Metal Electrodes*, Seiten 285–346. VCH Publishers, Inc., New York, 1992.
- [186] PEMBERTON, J. E.: *Surface Enhanced Raman Scattering*, Seiten 193–263. VCH Publishers, Inc., New York, 1991.
- [187] KNEIPP, K., MOSKOVITS, M. und KNEIPP, H. (Herausgeber): *Surface-Enhanced Raman Scattering - Physics and Applications*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006.
- [188] FLEISCHMANN, M., HENDRA, P. J. und MCQUILLAN, A. J.: *Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode*. Chem. Phys. Lett., 26(2):163–166, 1974.
- [189] JEANMAIRE, D. L. und VAN DUYNE, R. P.: *Surface Raman Spectroelectrochemistry - Part I. Heterocyclic, aromatic, and aliphatic amines adsorbed on the anodized silver electrode*. J. Electroanal. Chem., 84:1–20, 1977.
- [190] ALBRECHT, M. G. und CREIGHTON, H.: *Anomalous Intense Raman Spectra of Pyridine at a Silver Electrode*. J. Am. Chem. Soc., 99(15):5215–5217, 1977.
- [191] KNEIPP, K., WANG, Y., KNEIPP, H., PERELMAN, L. T., ITZKAN, I., DASARI, R. R. und FELD, M. S.: *Single Molecule Detection Using Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS)*. Phys. Rev. Lett., 78(9):1667–1670, 1997.
- [192] NIE, S. und EMORY, S. R.: *Probing Single Molecules and Single Nanoparticles by Surface-Enhanced Raman Scattering*. Science, 275(19):1102–1106, 1997.
- [193] GERSTEN, J. I.: *The effect of surface roughness on surface enhanced Raman scattering*. The Journal of Chemical Physics, 72(10):5779–5780, 1980.
- [194] GERSTEN, J. I.: *Rayleigh, Mie, and Raman scattering by molecules adsorbed on rough surfaces*. The Journal of Chemical Physics, 72(10):5780–5781, 1980.
- [195] GERSTEN, J. und NITZAN, A.: *Electromagnetic theory of enhanced Raman scattering by molecules adsorbed on rough surfaces*. The Journal of Chemical Physics, 73(7):3023–3037, 1980.
- [196] GERSTEN, J. und NITZAN, A.: *Spectroscopic properties of molecules interacting with small dielectric particles*. The Journal of Chemical Physics, 75(3):1139–1152, 1981.
- [197] MCCALL, S. L. und PLATZMAN, P. M.: *Raman scattering from chemisorbed molecules at surfaces*. Phys. Rev. B, 22(4):1660–1662, 1980.
- [198] MCCALL, S. L., PLATZMAN, P. M. und WOLF, P. A.: *Surface enhanced Raman scattering*. Phys. Lett. A., 77(5):381–383, 1980.

- [199] BILLMANN, J. und OTTO, A.: *Electronic surface state contribution to surface enhanced Raman scattering*. Solid State Commun., 44(2):105–107, 1982.
- [200] FURTAK, T. E. und MACOMBER, S. H.: *Voltage-induced shifting of charge-transfer excitations and their role in surface-enhanced Raman scattering*. Chem. Phys. Lett., 95(4-5):328–332, 1983.
- [201] ROY, D. und FURTAK, T. E.: *Evidence for Ag cluster vibrations in enhanced Raman scattering from the Ag/electrolyte interface*. Chem. Phys. Lett., 124:299–303, 1986.
- [202] HAO, E. und SCHATZ, G. C.: *Electromagnetic fields around silver nanoparticles and dimers*. J. Chem. Phys., 120(1):357–366, 2004.
- [203] SCHATZ, G. C., YOUNG, M. A. und VAN DUYN, R. P.: *Electromagnetic Mechanism of SERS*. In: KNEIPP, K., MOSKOVITS, M. und KNEIPP, H. (Herausgeber): *Surface-Enhanced Raman Scattering - Physics and Applications*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006.
- [204] BRUCKBAUER, A. und OTTO, A.: *Raman spectroscopy of pyridine adsorbed on single crystal copper electrodes*. J. Raman Spec., 29(8):665–672, 1998.
- [205] PETTINGER, B., REN, B., PICARDI, G., SCHUSTER, R. und ERTL, G.: *Nanoscale Probing of Adsorbed Species by Tip-Enhanced Raman Spectroscopy*. Phys. Rev. Lett., 92(9):1–4, 2004.
- [206] MOSKOVITS, M.: *Surface selection rules*. J. Chem. Phys., 77(9):4408–4416, 1982.
- [207] CREIGHTON, J. A.: *Surface Raman electromagnetic enhancement factors for molecules at the surface of small isolated metal spheres: The determination of adsorbate orientation from SERS relative intensities*. Surf. Sci., 124:209–219, 1983.
- [208] WIESENDANGER, R.: *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy*. Cambridge University Press, 1994.
- [209] BINNIG, G., ROHRER, H., GERBER, C. und WEIBEL, E.: *Tunneling through a controllable vacuum gap*. Appl. Phys. Lett., 40(2):178–180, 1982.
- [210] HAMELIN, A.: *Superficial structure of Au(110) at the electrochemical interface*. J. Electroanal. Chem., 329:247–258, 1992.
- [211] ANGERSTEIN-KOZLOWSKA, H., CONWAY, B. E., HAMELIN, A. und STOICOVICIU, L.: *Elementary steps of electrochemical oxidation of single-crystal planes of Au - I. Chemical basis of processes involving geometry of anions and the electrode surfaces*. Electrochimica Acta, 31:1051–1061, 1986.

- 
- [212] ANGERSTEIN-KOZLOWSKA, H., CONWAY, B. E., HAMELIN, A. und STOICOVICIU, L.: *Elementary steps of electrochemical oxidation of single-crystal planes of Au - II. A chemical and structural basis of oxidation of the (111) plane*. J. Electroanal. Chem., 228:429–453, 1987.
- [213] MAGNUSSEN, O. M., HAGEBÖCK, J., HOTLOS, J. und BEHM, R. J.: *In situ Scanning Tunneling Microscopy Observations of a Disorder-Order Phase Transition in Hydrogensulfate Adlayers on Au(111)*. Faraday Discuss., 94:329–338, 1992.
- [214] KIBBLER, L. A.: *Elektrochemie an wohldefinierten Edelmetalloberflächen*. Doktorarbeit, Universität Ulm, 2000.
- [215] CLAVILIER, J., FAURE, R., GUINET, G. und DURAND, R.: *Preparation of monocrystalline Pt microelectrodes and eletrochemical study of the plane surfaces cut in the direction of the 111 and 110 planes*. J. Electroanal. Chem., 107:205–209, 1980.
- [216] VLIEG, E.: *Integrated Intensities Using a Six-Circle Surface X-ray Diffractometer*. J. Appl. Cryst., 30:532–543, 1997.
- [217] VLIEG, E.: *ROD: a program for surface X-ray crystallography*. J. Appl. Cryst., 33:401–405, 1999.
- [218] LEE, P. C. und MEISEL, D.: *Adsorption and Surface-Enhanced Raman of Dyes on Silver and Gold Sols*. J. Phys. Chem., 86(17):3391–3395, 1982.
- [219] GRIFFITHS, J.: *Photochemsitry of Azobenzene and its Derivatives*. Chem. Soc. Rev., 1:481–493, 1972.
- [220] POIRIER, G. E. und TARLOV, M. J.: *The  $c(4 \times 2)$  Superlattice of  $n$ -Alkanethiol Monolayers Self-Assembled on Au(111)*. Langmuir, 10(9):2853–2856, 1994.
- [221] SCHÖNENBERGER, C., SONDAG-HOUETHORST, J. A. M., JORRITSMA, J. und FOKKINK, L. G. J.: *What Are the "Holes" in Self-Assembled Monolayers of Alkanethiols on Gold?* Langmuir, 10(3):611–614, 1994.
- [222] ALLINGER, N. L.: *MM2 - A Hydrocarbon Force Field Utilizing  $V_1$  and  $V_2$  Torsional Terms*. J. Am. Chem. Soc., 99(25):8127–8134, 1977.
- [223] FENTER, P., SCHREIBER, F., BERMAN, L., SCOLES, G., EISENBERGER, P. und BEDZYK, M. J.: *On the structure and evolution of the burried S/Au interface in self-assembled monolayers: X-ray standing wave results*. Surf. Sci., 412/413:213–235, 1998.
- [224] FENTER, P., SCHREIBER, F., BERMAN, L., SCOLES, G., EISENBERGER, P. und BEDZYK, M. J.: *Erratum to: "On the structure and evolution of the burried S/Au*

- interface in self-assembled monolayers: X-ray standing wave results*". Surf. Sci., 425:138–139, 1999.
- [225] KILLEAN, R. C. G. und LISHER, E. J.: *The Debye temperatures of the face centered cubic metals - I. X ray and neutron diffraction results*. J. Phys. F: Metal Phys., 5:1107–1112, 1975.
- [226] SACHS, S. B., DUDEK, S. P., HSUNG, R. P., SITA L. R., SMALLEY, J. F., NEWTON, M. D., FELDBERG, S. W. und CHIDSEY, C. E. D.: *Rates of Interfacial Electron Transfer through  $\pi$ -Conjugated Spacers*. J. Am. Chem. Soc., 119(43):10563–10564, 1997.
- [227] PORTER, M. D., BRIGHT, T. B., ALLARA, D. L. und CHIDSEY, C. E. D.: *Spontaneously Organized Molecular Assemblies. 4. Structural characterization of n-Alkyl Thiol Monolayers on Gold by Optical Ellipsometry, Infrared Spectroscopy, and Electrochemistry*. J. Am. Chem. Soc., 109(12):3559–3568, 1987.
- [228] GÜNZLER, H. und GREMLICH, H.-U.: *IR Spectroscopy*. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2002.
- [229] SOCRATES, G.: *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*. John Wiley & Sons, Ltd., 2004.
- [230] VARSÁNYI, G. und SZOKE, S.: *Vibrational Spectra of Benzene Derivates*. Academic Press, 1969.
- [231] STAMMREICH, H.: *Das Raman-Spektrum des Azobenzols*. Experientia, 6(6):225–226, 1950.
- [232] STUART, C. M., FRONTIERA, R. R. und MATHIES, R. A.: *Excited-State Structure and Dynamics of cis- and trans-Azobenzene from Resonance Raman Intensity Analysis*. J. Phys. Chem. A, 48(111):12072–12080, 2007.
- [233] M. J. FRISCH, G. W. TRUCKS, H. B. SCHLEGEL, G. E. SCUSERIA, M. A. ROBB, J. R. CHEESEMAN, MONTGOMERY, JR., J. A., T. VREVEN, K. N. KUDIN, J. C. BURANT, J. M. MILLAM, S. S. IYENGAR, J. TOMASI, V. BARONE, B. MENNUCCI, M. COSSI, G. SCALMANI, N. REGA, G. A. PETERSSON, H. NAKATSUJI, M. HADA, M. EHARA, K. TOYOTA, R. FUKUDA, J. HASEGAWA, M. ISHIDA, T. NAKAJIMA, Y. HONDA, O. KITAO, H. NAKAI, M. KLENE, X. LI, J. E. KNOX, H. P. HRATCHIAN, J. B. CROSS, V. BAKKEN, C. ADAMO, J. JARAMILLO, R. GOMPERS, R. E. STRATMANN, O. YAZYEV, A. J. AUSTIN, R. CAMMI, C. POMELLI, J. W. OCHTERSKI, P. Y. AYALA, K. MOROKUMA, G. A. VOTH, P. SALVADOR, J. J. DANNENBERG, V. G. ZAKRZEWSKI, S. DAPPRICH, A. D. DANIELS, M. C. STRAIN, O. FARKAS, D. K. MALICK, A. D. RABUCK, K. RAGHAVACHARI, J. B. FORESMAN, J. V. ORTIZ, Q. CUI, A. G. BABOUL,



---

S. CLIFFORD, J. CIOSLOWSKI, B. B. STEFANOV, G. LIU, A. LIASHENKO, P. PISKORZ, I. KOMAROMI, R. L. MARTIN, D. J. FOX, T. KEITH, M. A. ALLAHAM, C. Y. PENG, A. NANAYAKKARA, M. CHALLACOMBE, P. M. W. GILL, B. JOHNSON, W. CHEN, M. W. WONG, C. GONZALEZ und J. A. POPLE: *Gaussian 03*. Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.

- [234] MOSKOVITS, M. und SUH, J. S.: *Surface Selection Rules for Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: Calculations and Applications to the Surface-Enhanced Raman Spectrum of Phthalazine on Silver*. J. Phys. Chem., 88(23):5526–5530, 1984.
- [235] HERGES, R.: *mündliche Mitteilung*.
- [236] BAISCH, B. und RAFFA, D.: *mündliche Mitteilung*.
- [237] CAI, W., HOFMEISTER, H. und RAINER, T.: *Surface effect on the size evolution of surface plasmon resonances of Ag and Au nanoparticles dispersed within mesoporous silica*. Physica E, 11:339–344, 2001.
- [238] CAI, W., HOFMEISTER, H., RAINER, T. und CHEN, W.: *Optical properties of Ag and Au nanoparticles dispersed within the pores of monolithic mesoporous silica*. J. Nanoparticle Res., 3:443–453, 2001.
- [239] WHIFFEN, D. H.: *Vibrational Frequencies and Thermodynamic Properties of Fluoro-, Chloro-, Bromo-, and Iodo-benzene*. J. Chem. Soc., Seiten 1350–1356, 1956.

# Lebenslauf

Ulrich Jung

geboren am 27.06.1978 in Bonn  
deutsche Staatsangehörigkeit

1984-1988	Besuch der Dannewerk-Grundschule in Schleswig
1988-1997	Besuch der Domschule in Schleswig
01.06.1997	Erlangung der allgemeinen Hochschulreife
01.07.1997 - 30.04.1998	Grundwehrdienst
01.04.1998 - 30.09.2000	Studium der Geophysik an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
ab 01.04.2000	Studium der Physik an der Christian-Albrechts-Universität
01.11.2000	Vordiplom in Physik
01.11.2002 - 31.10.2003	Anfertigung der Diplomarbeit "Präparation und differentielle elektrochemische Infrarotspektroskopie von mit Übergangsmetall-dichalkogeniden beschichteten Siliziumelektroden" in der Arbeitsgruppe von Professor Dr. Olaf Magnussen am Institut für Experimentelle und Angewandte Physik der Christian-Albrechts-Universität
01.12.2003	Diplom in Physik
ab 01.01.2004	Arbeiten zur Dissertation in der Arbeitsgruppe von Professor Dr. Olaf Magnussen

# Danksagung

Ich möchte mich bei allen bedanken, die mit ihrer Hilfe das Entstehen dieser Arbeit überhaupt erst ermöglichten:

- Prof. Dr. Olaf Magnussen, der mir die Möglichkeit gab, dieses interessante Themengebiet zu bearbeiten und mich bei allen auftretenden Problemen unterstützte.
- sämtlichen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Grenzflächenphysik (Belinda Baisch, Dr. Sujit Dora, Arne Drünkler, Annika Elsen, Olena Filinova, Frederik Golks, Dr. Yaiza González García, Dr. Yvonne Gründer, Christian Haak, Dr. Daniel Kaminski, Christian Koops, Klaus Krug, Dr. Hisayoshi Matsushima, Mathias Müller, Dr. Bridget Murphy, Dr. Diego Raffa, Benjamin Runge, Dr. Jochim Stettner, Dr. Koji Suto, Dr. Tunay Tansel und Andriy Taranovskyy) für das freundliche Arbeitsklima. Mein besonderer Dank gebührt Belinda Baisch für die gemeinsamen rastertunnelmikroskopischen Untersuchungen der **1**-Monoschichten, denen, die an den beiden Meßzeiten am Hasylab beteiligt waren (Dr. Jochim Stettner, Dr. Daniel Kaminski, Klaus Krug, Annika Elsen, Tobias Weineisen, Mathias Müller, Benjamin Runge und Florian Zschage) sowie Mathias Müller für die AFM-Untersuchungen der Gap-Mode-SERS-Proben.
- Dipl.-Ing. Matthias Greve, Arnd Seeger und Jost Jakobs für ihre umfassende Hilfe bei technischen Problemen.
- Herrn Wilfried Krüger für die Anfertigung von verschiedenen Glasbauteilen.
- dem gesamten Personal der Werkstatt.
- den Sekretärinnen Monika Seeger und Rosemarie Müller-Puffe.
- Dipl.-Chem. Claudia Bornholdt, Dordaneh Zargarani, M. Sc., Dipl.-Chem. Jens Kubitschke und Prof. Dr. Rainer Herges für die Synthese der azobenzolhaltigen Verbindungen, die interessanten Einblicke in die Organische Chemie sowie die freundliche Zusammenarbeit.
- Prof. Dr. Kohei Uosaki, Dr. Katsuyoshi Ikeda und Norihiro Fujimoto für ihre Gastfreundschaft während meines Aufenthalts in Sapporo und für die Einführung in die oberflächenverstärkte Raman-Spektroskopie.
- Prof. Dr. Felix Tuczek für die Möglichkeit, weitere Raman-Untersuchungen und die UV-Vis-spektroskopischen Messungen in seiner Arbeitsgruppe durchführen zu können, sowie Frau Ursula Cornelissen und Frau Stephanie Pehlke für ihre außerordentliche Hilfe bei diesen Experimenten.
- meiner Familie für ihre Unterstützung.

Außerdem danke ich meiner Freundin Annika Elsen für ihre Geduld und Zuneigung.

# Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, daß ich diese Arbeit selbstständig unter der Beratung meiner wissenschaftlichen Lehrer erstellt habe und dabei keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe. Diese Arbeit wurde weder ganz noch in Teilen an anderer Stelle im Rahmen eines Prüfungsverfahrens vorgelegt. Frühere Promotionsversuche wurden von mir nicht vorgenommen.

Kiel, 22.10.2008 .....

(Ulrich Jung)